



Etude théorique du matériau BaSnO , en tant que conducteur protonique pour électrolytes de piles à combustible

Emile Bévillon

► To cite this version:

Emile Bévillon. Etude théorique du matériau BaSnO , en tant que conducteur protonique pour électrolytes de piles à combustible. Matériaux. Ecole Centrale Paris, 2009. Français. NNT : 2009ECAP0039 . tel-01245208v2

HAL Id: tel-01245208

<https://theses.hal.science/tel-01245208v2>

Submitted on 7 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES
— ÉCOLE CENTRALE PARIS —



THÈSE

présentée par

Émile BÉVILLON

en vue de l'obtention du

Grade de Docteur de l'École Centrale Paris

Spécialité : Science des matériaux

Laboratoire d'accueil : Structures, Propriétés et Modélisation des Solides

Sujet :

**Étude théorique du matériau BaSnO_3 ,
en tant que conducteur protonique
pour électrolytes de piles à combustible**

Soutenue le 3 décembre 2009 devant un jury composé de :

F. BOUCHER
R.-N. VANNIER
J.-B. GUILLOT
C. DOMAIN
G. DEZANNEAU
G. GENESTE

Chargé de Recherche à l'Institut des Matériaux de Nantes
Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Professeur à l'École Centrale Paris
Ingénieur de Recherche à EDF
Chargé de Recherche à l'École Centrale Paris
Enseignant-Chercheur à l'École Centrale Paris

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Codirecteur de thèse
Directeur de thèse

200 - ...

École Centrale Paris
Grande Voie des Vignes
92295 CHATENAY-MALABRY

Résumé

Objet de l'étude : Les travaux effectués ont consisté en une étude théorique du matériau BaSnO_3 en tant que matériau conducteur protonique pour électrolytes de piles à combustible. Ces matériaux sont obtenus après un dopage aliovalent préalable qui génère des lacunes d'oxygène sur le sous-réseau d'oxygène du matériau. Ce matériau, placé en milieu humide va s'hydrater, c'est à dire que des molécules d'eau vont se dissocier au sein du matériau. La propriété principale souhaitée pour de tels matériaux est la conductivité protonique. Celle-ci dépend du nombre de porteurs de charges (les hydrogènes ou protons apportés par les molécules d'eau) et de leur mobilité. Ces deux paramètres sont quantifiés par des grandeurs thermodynamiques (l'enthalpies d'hydratation) et cinétiques (énergies d'activation) qui peuvent dépendre très fortement des dopants et de leur concentration. Une étude systématique a donc été entreprise sur ce matériau dopé par Ga, In, Y, Gd, Sm et La sur le site du Sn. Les objectifs étaient, d'une part de déterminer les paramètres clés de la conduction protonique et de les comparer aux données expérimentales, et d'autre part de corrélérer ces informations énergétiques aux effets structuraux imputables aux dopants, dans le but de comprendre comment ces derniers influencent la conduction. Pour remonter à ces paramètres, des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ont été réalisés dans l'approximation GGA-PBE, par l'intermédiaire de deux codes de calculs différents : ABINIT et SIESTA.

Résultats ABINIT : Les calculs ont d'abord été réalisés par le logiciel ABINIT. L'étude du matériau pur a conclu en une structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) à basse température et une instabilité ferroélectrique a été prédite à une pression de 240 GPa, dans la lignée de travaux récents traitant de la ferroélectricité sous pression dans les matériaux pérovskite. Cette instabilité est attribuée à la profonde modification du mode de vibration considéré, ce qui devrait avoir un effet sur la constante diélectrique statique. Par la suite, les énergies d'hydratation ont été déterminées pour une concentration de dopants de 12,5% de dopants. La comparaison des énergies d'hydratation aux enthalpies d'hydratation expérimentales existantes a validé la méthode, du moins à cette concentration de dopants. Un effet de taille des dopants a été mis en évidence, il se caractérise essentiellement par la distance entre le dopant et ses oxygènes premier voisin. Les gros dopants repoussent ces atomes d'oxygène, ce qui permet la formation d'une liaison hydrogène forte lorsque le proton est en second voisin. Cette position du proton est alors favorisée énergétiquement par la liaison hydrogène, en dépit de l'interaction électrostatique qui est supposée stabiliser davantage le proton en premier voisin. D'une certaine manière, l'interaction élastique, par la formation d'une liaison hydrogène, prend le pas sur l'interaction électrostatique. Cet effet stabilise fortement l'état hydraté et peut être à l'origine d'énergies d'hydratation fortes.

Les énergies d'activation ont été déterminées pour certains déplacements du proton. De manière générale, les dopants qui génèrent un profil énergétique plat (c'est à dire qui modifient peu la surface d'énergie perçue par les protons dans le matériau) modifient peu les

énergies d'activation, en revanche, les dopants qui stabilisent fortement une position du proton comparativement aux autres positions du proton génèrent des énergies d'activation élevées. En considérant ces informations, on peut estimer qu'un gros dopant peut favoriser l'hydratation du matériau, mais qu'il limite la mobilité des protons davantage qu'un dopant de taille intermédiaire.

Résultats SIESTA : Par la suite, les calculs ont été réalisés par le logiciel SIESTA, d'abord à une concentration de 12,5% de dopants et ensuite à une concentration de 3,7% de dopants. L'incorporation d'électrons de semicœur 4d de l'étain est à l'origine de l'apparition d'antiferrodistorsions (un effet également confirmé avec le code ABINIT). Dans ces conditions, la phase la plus stable est la phase antiferrodistordue $a^+b^-b^-$ de groupe d'espace $Pmnb$. L'introduction des dopants et des lacunes a permis de conserver la phase cubique, mais pas l'introduction des protons qui a généré une antiferrodistorsion de manière systématique. Nous avons cherché à compenser la stabilisation énergétique de part et d'autre des équations conduisant aux calculs des énergies d'hydratation. Cependant, même après compensation, ces dernières surestiment toujours les données expérimentales et les données calculées par ABINIT (sans prise en compte des électrons 4d de Sn), nous avons conclu qu'il existait des interactions particulières et stabilisantes entre l'antiferrodistorsion et les défauts (dopant ou proton). Néanmoins, les profils énergétiques obtenus entre ABINIT et SIESTA sont sensiblement les mêmes, et les effets de taille relatifs aux gros dopants sont de nouveau observés. Un petit dopant (Ga) a également été modélisé, il a permis de mettre en évidence un effet de taille inverse à celui observé chez les gros dopants. Les atomes d'oxygènes premiers voisins sont rapprochés du dopant, et dans ce cas, c'est lorsque le proton est porté par un de ces oxygènes (premier voisin) que la liaison hydrogène est favorisée. Deux phénomènes concourent alors à la stabilisation du proton dans cette position : l'interaction électrostatique et la formation d'une liaison hydrogène.

L'étude à 3,7% de dopants a été réalisée dans une maille triple, impaire, qui devait inhiber la formation d'antiferrodistorsions. Mais ces distorsions ont néanmoins été générées, au prix d'une adaptation de certains déplacements des atomes d'oxygène. L'apparition de ces antiferrodistorsions semble avoir généré des états métastables, mais en dépit de cette constatation, nous avons pu déterminer une diminution des énergies d'interaction qui témoigne de l'effet important de la concentration de dopant sur ces énergies. *A fortiori*, cela indique qu'un effet de concentration existe dans les calculs à une concentration de 12,5% de dopants. L'effet de taille des dopants a encore été mis en évidence avec le plus gros dopant utilisé (La). Cependant, la forte diminution des énergies d'interaction n'a pas eu d'effets importants sur l'énergie d'hydratation qui est restée élevée, en dépit des données expérimentales existantes. Nous pensons que la prise en compte des variations du volume de la maille pourrait être importante pour modéliser correctement l'influence de la concentration de dopants.

Enfin, des calculs sur le matériau BaTiO_3 ont été menés avec ce logiciel à une concentration de 12,5% de dopants, l'objectif était de mettre en évidence l'existence de l'effet de taille sur un autre matériau. Les calculs d'énergies d'hydratation ont été réalisés sur la phase ferroélectrique basse température ($R3m$) qui s'est avérée être la plus stable en présence des défauts. L'effet de taille des dopants a été mis en évidence, et des énergies d'hydratation élevées ont été calculées pour ce matériau, elles sont néanmoins du même ordre de grandeur que des énergies d'adsorption de surface calculées dans d'autres travaux théoriques. Cependant, le manque de données expérimentales ne permet pas actuellement de comparaisons plus précises.

Abstract

Study purpose : The present work consist in a theoretical study of the BaSnO_3 compound as a protonic conductor for fuel cell electrolytes. These materials are obtained after an aliovalent doping stage that will create oxygen vacancies on the oxygen sublattice of the compound. Then, in a moist atmosphere, this lacunar material is going to hydrate : water molecule will be dissociated, creating protonic defects inside of the compound. The main desired property is the protonic conduction, which is due to two major contributions : number of charge careers (hydrogen or proton coming from the hydration reaction) and their mobility, at a given temperature. These two parameters are quantified by a thermodynamic quantity (hydration enthalpy) and a kinetic parameter (activation energy), which are known to be dependant on the dopant concentration. Thus, a systematic study has been done for the material doped Ga, In, Y, Gd, Sm and La on the Sn site. The objectives of this study were, first, to compute the key parameters of the protonic conduction and to compare them to the experimental data, and, in second, to correlate the calculated results to structural effect due to the dopants, in order to understand how they influence the conduction parameters. To determine these parameters, calculations based on the Density Functional Theory in the GGA-PBE form were carried out, using two different codes : ABINIT and SIESTA.

ABINIT results : Computations were first done by the ABINIT code. The study of the pure material led to the conclusion that at low temperature it is cubic with ($Pm\bar{3}m$) space group. Also, following recent interest in the study of ferroelectricity under pressure in perovskite compounds, a ferroelectric instability is predicted at a pressure of 240 GPa, it has been attributed to a strong change in the nature of the considered vibration mode. Such changes should have an effect on the dielectric constant and thus should be observable measuring it with increasing the pressure. Then, we computed hydration energies at 12.5% dopants concentration. Comparison to the experimental existing enthalpy energies validated the method, at least at this dopant concentration. A dopant size effect has also been evidenced, it is characterized by the distance between dopant and his oxygen first neighbors. Big dopants move away these oxygen atoms, which allow the formation of a strong hydrogen bond when the proton lies in a second neighbor position. Then, this position is energetically favoured, due to the hydrogen bond and despite the electrostatic interaction supposed to stabilise more the first neighbor position. In a certain way, the elastic interaction becomes stronger than the electrostatic interaction for big dopants. This effect may stabilise this position, leading to highly stabilized hydrated state, and thus, leading to increased hydration energies.

Also, activation energies of some proton displacements have been calculated. In general terms, dopants that generate flat energetic map with hydrogen (i.e. dopants which do not change a lot the energetic map seen by protons) lead to weak activation energies, since dopants that stabilized strongly a hydrogen position compared to an other lead to strong activation energies. Considering this, big dopants may be good to enhance hydration energies but may act much more as traps than intermediate size dopants.

SIESTA results : Then, computations have been done using the SIESTA program, first at 12.5% dopant concentration, and then at a 3.7% dopant concentration. The incorporation of 4d semicore electrons in the tin pseudopotential has been found to be responsible of the appearance of antiferrodistortions (also confirmed with the ABINIT code). The most stable phase being the $a^+b^-b^-$ antiferrodistortive phase, corresponding to the space group $Pmnb$. The introduction of dopants and vacancy defects allowed to keep the cubic phase, but proton defects systematically generated one of the antiferrodistortion. We compensated the energetic stabilisation appearing in the hydrated state by equilibrating the antiferrodistortions in both side of the equation leading to the hydration energies. Unfortunately, these lasts remain too strong compared to experimental data and to the data computed with ABINIT (without taking into account Sn 4d electrons), leading us to the conclusion that specific interactions between defect (dopant included) and the antiferrodistortion appear and stabilize the hydrated state. Nonetheless, energetic maps, obtained by ABINIT and by SIESTA are close, and the dopant size effect, relatively to big dopants, still exists. A small dopant (Ga) has been modeled, which allows to highlight an inverse dopant size effect. For such dopants, first neighbor oxygen get closer, as a consequence, the strongest hydrogen bond are obtained when the hydrogen is worn by a first neighbor oxygen (relatively to the dopant). In this special case, the stabilization of these position is enhanced by the hydrogen bond and by the electrostatic interaction.

The study done at 3.7% dopant concentrations were done in a triple supercell, an odd cell, supposed to inhibit the appearance of antiferrodistortions. Surprisingly, they appear also in such cells, at the cost of adapting some oxygen displacements. In these cells, the appearance of these distortions seems to have favoured metastable states, but, in spite of this finding, the main result is a strong and general decrease of interaction between dopants and defects. This is an important result since it clearly evidences dopant concentration effect on the stabilisation of defects. *A fortiori*, it indicates that this effect was strong in the calculations done at 12.5% dopant concentration. The dopant size effect was still observed in the case of our biggest dopant (La). However, the decrease of the interaction energies does not change strongly the hydration which remains strong compared to available experimental data at this dopant concentration. We think that taking into account cell volume variations may be important to model the dopant concentration effects.

Finally, we made some computations on the BaTiO_3 compound, in order to check if the size effect of the dopant may be observable on other compounds. Computations were done in the low temperature ferroelectric phase ($R3m$), which was found to be the most stable when incorporating defects. We evidenced dopant size effect which is very strong in this compound. Also strong hydration energies are computed. Nonetheless, these strong hydration energies are similar to water adsorption energies computed on surfaces of this material in other works. Unfortunately, no precise experimental data concerning this compound were found in the literature, avoiding us deeper comparisons.

Table des matières

Résumé/Abstrat	i
Introduction	1
1 Détails des calculs et méthodes	7
1.1 Généralités	7
1.2 Le recours aux défauts chargés	9
1.2.1 Énergie de formation de défauts	10
1.2.2 Traitements des défauts chargés	11
1.3 Calcul des énergies d'hydratation	13
1.3.1 Le Modèle des Défauts Isolés (MDIso)	13
1.3.2 Le Modèle des Défauts Interagissants (MDInt)	14
1.4 Étude de la diffusion des protons	16
1.5 Détails des calculs <i>ab initio</i>	18
1.5.1 État de l'art	18
1.5.2 Généralités	26
1.5.3 ABINIT	28
1.5.4 SIESTA	29
2 Étude du matériau BaSnO₃ pur (par ABINIT)	31
2.1 Étude du matériaux relaxé (P = 0 Pa et T = 0 K)	31
2.1.1 Introduction	31
2.1.2 Détails et résultats des calculs DFT	32
2.2 Étude sous pression hydrostatique (P variable et T = 0 K)	38
2.2.1 Introduction	38
2.2.2 Analyse des modes de vibrations	39
2.3 Conclusion	45
3 Propriétés de conduction protonique de BaSnO₃ (par ABINIT)	47
3.1 Énergies d'hydratation à 12,5% de dopants	48
3.1.1 Analyse des défauts isolés	48
3.1.2 Analyse des défauts interagissants	50
3.1.3 Discussion des résultats	61
3.2 Dynamique du proton à 12,5% de dopants	64
3.2.1 Déplacements symétriques du proton	65
3.2.2 Déplacements asymétriques du proton	66
3.3 Étude préliminaire du matériau dopé à 25%	69
3.4 Conclusion	70

4	Énergies d'hydratation des systèmes BaSnO_3 et BaTiO_3 (par SIESTA)	73
4.1	Énergies d'hydratation de BSO à 12,5% de dopants	73
4.1.1	Analyse des défauts isolés	75
4.1.2	Analyse des défauts interagissants	77
4.1.3	Énergie d'hydratation du matériau	86
4.1.4	Conclusion	88
4.2	Énergies d'hydratation de BSO à 3,7% de dopants	88
4.2.1	Analyse des défauts isolés	93
4.2.2	Analyse des défauts interagissants	94
4.2.3	Énergie d'hydratation du matériau	102
4.2.4	Conclusion	105
4.3	Énergies d'hydratation de BTO à 12,5% de dopants	106
4.3.1	Analyse des défauts isolés	107
4.3.2	Analyse des défauts interagissants	109
4.3.3	Énergie d'hydratation du matériau	117
4.3.4	Conclusion	119
	Conclusion Générale	121
	Annexes	125
A	Étude de BaSnO_3 sous pression	125
A.1	Précautions relatives aux rayons de coupure	125
A.2	Variation des énergies totales au point R	125
B	Des antiferrodistorsions dans BaSnO_3	128
C	Densité d'états électroniques	131
C.1	BSO, supercellule 222, par ABINIT	131
C.2	BSO, supercellule 222, par SIESTA	134
C.3	BSO, supercellule 333, par SIESTA	137
C.4	BTO, supercellule 222, par SIESTA	140
	Bibliographie	143

Introduction

Contexte et enjeux : Les matières fossiles, faciles d'accès, ont été à la base du développement de l'économie industrielle telle qu'on la connaît de nos jours. Cependant, jamais la consommation de matière carbonée n'a été aussi importante qu'aujourd'hui et la question des réserves de pétrole est posée, d'autant que les estimations dépendent des nouvelles technologies d'extraction et de purification. Dans l'avenir, à l'échelle de quelques années, il est certain que les réserves de pétrole poseront problème. En parallèle, l'augmentation de la concentration du CO_2 (gaz à effet de serre), dont une part est imputable à la consommation de ces matières fossiles, est directement responsable de l'augmentation de la température, selon le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC). Afin de palier au renchérissement des prix de l'énergie qui ne manqueront pas de survenir lors de la raréfaction de la ressource et de palier aux manques énergétiques à venir, mais aussi, afin de fournir des alternatives à la consommation d'énergies fossiles, d'intenses recherches portent actuellement sur les technologies de l'énergie.

C'est parmi ces recherches, que s'inscrivent le développement des technologies de l'hydrogène, dans lesquelles s'inscrivent plus particulièrement les piles à combustible et les matériaux conducteur protonique. Cependant, le dihydrogène n'est pas une source d'énergie : il n'existe pas de gisement de dihydrogène. C'est ce que l'on appelle un vecteur d'énergie, dans la mesure où il faut le produire, et pour le produire, une autre source d'énergie est nécessaire. Dans le contexte précédemment posé, l'idéal serait donc de le produire par toutes les voies possibles autres que celles des énergies fossiles : énergie nucléaire, solaire, éolien etc... Ces sources d'énergies ont, bien sûr leurs propres intérêts et inconvénients dont on ne discutera pas ici. D'un point de vue énergétique, stratégique et environnemental, les technologies de l'hydrogène pourraient se voir attribuer une place majeure dans le futur. Cependant, ces technologies mettront du temps à s'imposer tant les défis technologiques sont considérables. Les activités de recherche fondamentale et de développement se font à tous les niveaux, si bien que cette intense activité sera également bénéfique pour bien d'autres domaines technologiques dans le futur.

La pile à combustible : Le schéma 1 présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible. Il s'agit d'un dispositif électrochimique, qui, à partir des réactions d'oxydo-réduction du dihydrogène et de l'oxygène va produire du courant électrique en générant de l'eau. Pratiquement, le dihydrogène est oxydé à l'anode, ses électrons sont collectés et vont servir de courant dans le circuit électrique avant d'être collectés de nouveau à la cathode où ils vont réduire le dioxygène. Ainsi, deux espèces ioniques sont produites, le proton à la cathode et le dianion de l'oxygène à l'anode. Pour que la réaction se termine, une des deux espèces ioniques créées doit traverser l'électrolyte, rejoindre l'autre espèce ionique avec laquelle elle formera une molécule d'eau qui sera par la suite éliminée. La réaction complétée, la pile à combustible peut alors fonctionner en continu. Il existe plusieurs types de piles à combustible très différents les uns des autres, les différences fondamentales étant toujours

induites par la nature de l'électrolyte : c'est le constituant fondamental de ces dispositifs, au point qu'il donne son nom à la pile. Les deux types de pile les plus connus sont les piles à combustible de type "Proton Exchange Membranes Fuel Cell" (PEMFC) [26] et "les Solid Oxid Fuel Cell" (SOFC). Les premières reposent sur des électrolytes de type polymère organique, les autres sont des céramiques oxydes denses. Ces deux piles présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients et leur domaine d'application.

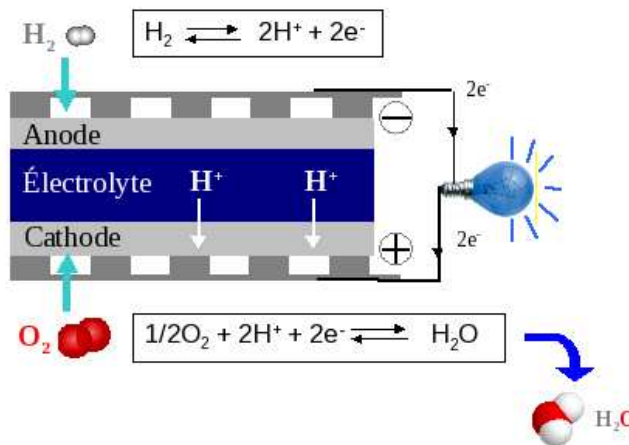


Fig. 1 Schéma illustrant le principe de fonctionnement des piles à combustible.

Basée sur des polymères, elles sont utilisées dans les voitures par exemple : de part leur nature elles supportent les arrêts et démarrages fréquents. Mais elles ne peuvent fonctionner à haute température sans se dégrader rapidement, et le problème majeur d'un fonctionnement à trop basse température réside dans la nécessité d'employer un catalyseur pour amorcer la réaction d'oxydation du dihydrogène. Le catalyseur employé est le platine, connu pour sa rareté et donc pour sa cherté. Cela soulève un gros problème technologique : peut-on lancer une production de masse de véhicules en sachant que les prix du platine ne cesseront de grimper [96] ? C'est la raison pour laquelle de nombreuses recherches portent sur la réduction de la taille des particules de catalyseur déposé aux cathodes [28].

Basées sur des oxydes solides, elles ne peuvent pas fonctionner à basse température : le déplacement des espèces ioniques au sein de l'électrolyte ne peut se faire correctement qu'à des températures de fonctionnement comprises entre 600 et 900° C. Avec pour conséquence, que les arrêts et redémarrages fréquents sont proscrits : les céramiques supportent mal les cycles de température. Leur domaine d'utilisation est donc les applications stationnaires, telle que des générateurs de secours, des groupes électrogènes, des applications qui ne sont démarrées qu'occasionnellement et qu'on laisse en marche un certains temps. L'avantage de travailler à haute température, réside dans le fait qu'un catalyseur n'est plus nécessaire pour amorcer la réaction, le dihydrogène s'oxyde naturellement à la surface de la cathode. Traditionnellement, le terme SOFC s'applique aux électrolytes oxydes conducteurs anioniques, tandis que le terme PCFC ("Protonics Conductors Fuel Cell") s'applique aux électrolytes conducteur protonique. Dans la pratique, se sont des matériaux de même nature qui sont à la base de ces deux types d'électrolytes : des oxydes solides. Le déplacement des atomes d'oxygène, plus gros, est plus coûteux en énergie que le déplacement des protons plus petits, ce qui explique les températures de fonctionnement élevées (900°C) bien que certains matériaux présentent de bonnes conductivités à des températures moins élevées [24, 74]. Chez les PCFC, les températures de fonctionnement sont plutôt de l'ordre de 600° C. Cette réduction drastique de la température de fonctionnement présente de gros avantages : moins de dé-

perditions d'énergies, stress moins important des électrolytes et donc des durées de vie plus longues des matériaux, mais aussi, emploi de composants plus facile d'utilisation, tels que des matériaux d'interconnexions de type acier/inox. C'est la raison pour laquelle un intérêt important est porté sur cette technologie.

Caractéristiques d'un conducteur protonique : Pour générer un matériau conducteur protonique, on part généralement d'un matériau lacunaire en oxygène. Si ce matériau présente une affinité suffisamment grande avec les molécules d'eau, on peut espérer que celles-ci se dissocient au sein du matériau, en créant ainsi des défauts protoniques. Ainsi hydraté, le futur électrolyte est chargé en protons, et lors du fonctionnement de la pile à combustible, les protons formés à l'anode sont consommés à la cathode, renouvelant de cette façon les hydrogène incorporés lors de la réaction d'hydratation. Dans la pratique, la plupart du temps on dope un matériau non-lacunaire à partir d'éléments qui ont des degrés d'oxydation inférieurs aux éléments qu'ils vont remplacer. Par exemple, dans le cas d'un matériau pérovskite de formule $A^{+II}B^{+IV}O_3^{-II}$, un dopage sur le site B sera réalisé à partir d'éléments ayant des degrés d'oxydation +III, ou +II. Par compensation de charges, des lacunes sur le réseau anionique d'oxygène seront créées. On obtient ainsi un matériau lacunaire qui va pouvoir s'hydrater. Généralement, ce "dopage" est plutôt de l'ordre du pourcentage (domaine de la substitution) que de la partie par million, on conserve néanmoins cette appellation, par commodité.

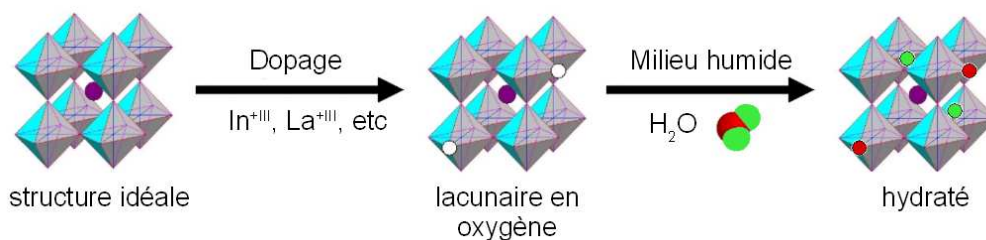


Fig. 2 Schémas illustrant les procédés généralement suivis pour obtenir une pile à combustible, de droite à gauche, nous avons le matériau pur, non conducteur ionique ; dopé, il devient lacunaire en oxygène et peut donc être potentiellement conducteur d'oxygène et servir en tant que SOFC ; et si ce matériau s'hydrate fortement en milieu humide il peut potentiellement conduire les protons et servir en tant que PCFC. (image modifiée [46]).

Cette méthode permet d'obtenir des matériaux conducteurs protoniques, mais elle n'est pas suffisante pour garantir les bonnes propriétés des matériaux. Le cahier des charges est écrasant : outre la bonne conductivité protonique du matériau, celui-ci doit être chimiquement résistant à haute température, à la fois en atmosphère réductrice (H_2) et oxydante (O_2), il doit supporter les écarts en température, il doit être résistant à la décomposition en différentes phases, il ne doit pas présenter de transition de phase dans la gamme de température à laquelle il sera soumis, il ne doit pas être conducteur électronique (sous-peine de créer un court-circuit), etc. Dans le cas de notre étude, nous nous sommes focalisés uniquement sur les propriétés de conduction protonique du matériau. Cette propriété est elle-même dépendante de deux composants : les paramètres thermodynamiques et les paramètres cinétiques. Les premiers vont contrôler le nombre de porteur de charges (protons) tandis que les seconds contrôlent leur mobilité. Ces paramètres sont des fonctions de la température, comme la conduction protonique.

Le schéma 3 présente trois graphiques typiques : le premier représente la concentration des porteurs de charges, le second leur mobilité et le troisième la conductivité protonique, tous sont fonction de la température. Comme on peut le constater, il existe une température

pour laquelle la conductivité protonique est optimale. Celle-ci est un compromis entre la diminution du nombre de porteurs de charge qui apparait lorsque l'on augmente la température (déshydratation du matériau hydraté) et la mobilité de ces porteurs qui augmente avec la température. S'attacher à déterminer la conductivité protonique revient donc à étudier les paramètres thermodynamiques qui conditionnent le nombre de porteur de charge en fonction de la température, et les paramètres cinétiques qui conditionnent leur mobilité. Ce sont les paramètres que nous chercherons à quantifier au cours de cette étude.

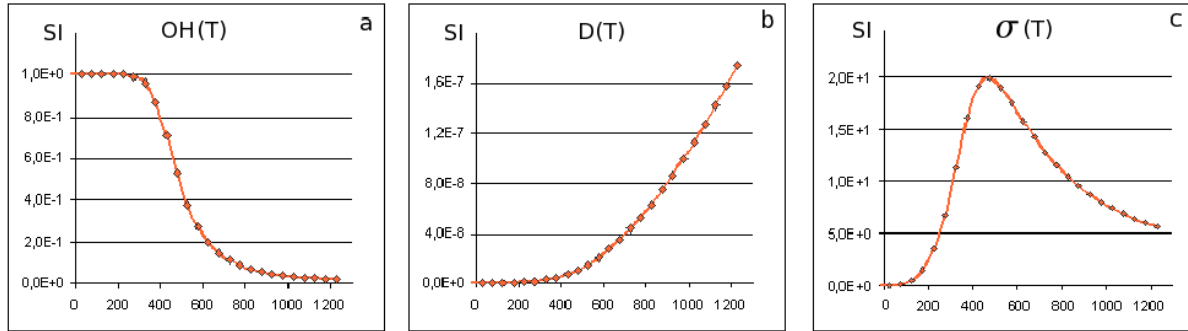


Fig. 3 De gauche à droite, évolutions respectives de a) la concentration de proton, de b) du coefficient de diffusion et de c) de la conductivité en fonction de la température.

Pourquoi le matériau $BaSnO_3$: Des bons matériaux conducteurs protoniques sont déjà connus, il y a le matériau $BaCeO_3$ dopé Gd par exemple, qui possède à la fois une bonne affinité avec les molécules d'eau et une bonne conduction protonique, mais il se décompose trop facilement en formant des carbonates. $BaZrO_3$, dopé Y est aussi intensément étudié et présente également de bonnes propriétés, mais sa conductivité aux joints de grains est peu élevée. Générer un bon matériau conducteur protonique peut alors se faire en modifiant sensiblement ces matériaux, en testant diverses combinaisons d'éléments, de dopants, ce qui constitue la stratégie adoptée par de nombreuses équipes de chercheurs. Cependant, il est également possible de tester de nouveaux matériaux.

L'étude du matériau $BaSnO_3$ a été entreprise il y a déjà une dizaine d'années par Schober et par Kreuer *et al.*. Les résultats de l'époque se sont avérés être très prometteurs. Dopé 50% à l'yttrium, il présentait de bonnes énergies d'hydratation [57] et des conductivités de l'ordre de grandeur des matériaux précédemment cités. Dopé 50% indium, de bonnes énergies d'hydratation ont également été mesurées [81]. Mais les études expérimentales se sont arrêtées là. Il a donc été décidé de mener une étude systématique de ce matériau, tant d'un point de vue expérimental que théorique.

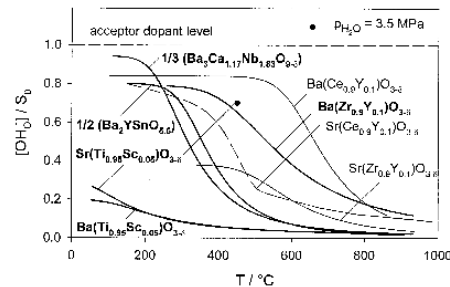


Fig. 4 Isobares d'hydratation, normalisés par rapport à la concentration de dopants [57].

Objectif de la thèse : Les calculs *ab initio* sont un outil puissant pour obtenir diverses informations à l'échelle atomique. Il est possible d'obtenir des données structurales, énergétiques et dynamiques sur les systèmes étudiés. Ces outils ont déjà été utilisés par divers

auteurs dans le domaine des matériaux conducteurs protoniques. Comme on le verra par la suite, Björketun *et al.* sont certainement parmi les chercheurs les plus actifs dans le domaine, ils ont beaucoup étudié le matériau BaZrO_3 , notamment les données énergétiques à la base des énergies d'hydratation et d'activation. Cependant, les données structurales précises sont plutôt rares dans la littérature, c'est d'autant plus surprenant que nombre d'études expérimentales pointent la taille du dopant comme étant un élément crucial pour obtenir les propriétés attendues d'un matériau conducteur protonique.

L'étude systématique du matériau BaSnO_3 dopé par divers dopants, à diverses concentrations, s'attachera donc, dans un premier temps, à déterminer des paramètres thermodynamiques et cinétiques et à comparer les résultats obtenus aux données expérimentales disponibles, un travail similaire à celui effectué par Björketun *et al.* sur BaZrO_3 . Mais dans un second temps, il s'agira d'aller plus loin dans l'analyse de ces énergies en les corrélant aux déformations structurales générées par les dopants. L'objectif étant d'apporter un éclairage relatif à l'influence des distorsions structurales sur les paramètres étudiés.

Organisation du manuscrit : Dans le chapitre 1, les méthodes et le détail des calculs sont présentés, une partie est consacrée à l'état de l'art relatif aux études théoriques menées sur des matériaux conducteurs protoniques. Au chapitre 2, le matériau BaSnO_3 pur est étudié par le logiciel ABINIT. Au chapitre 3, les propriétés thermodynamiques, cinétiques et l'analyse structurale de ce matériau sont réalisés, toujours par l'intermédiaire du programme ABINIT. Au chapitre 4, les propriétés thermodynamiques et l'analyse structurale de BaSnO_3 et de BaTiO_3 sont étudiées par l'intermédiaire du code de calcul SIESTA. L'ensemble se termine par la conclusion générale.

Chapitre 1

Détails des calculs et méthodes

1.1 Généralités

Comme mentionné en introduction, un bon matériau conducteur protonique doit répondre simultanément à un certain nombre de contraintes pour être envisagé au sein d'une pile à combustible. Il doit être stable chimiquement à basse comme à haute température, il ne doit pas subir de transition de phase, il doit avoir la capacité de s'hydrater convenablement et les protons doivent avoir une mobilité suffisante. De plus, pour être intéressant industriellement parlant, les éléments constitutifs et la mise en œuvre ne doivent pas être onéreux. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes essentiellement focalisés sur la conduction protonique. Celle-ci est donnée par la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma_{(T)} = \frac{D_{(T)} Z^2 e^2 C_{(T)}}{K_b T},$$

dans laquelle la conductivité est dépendante de la température, via la concentration des porteurs de charges (les protons) et la mobilité de ceux-ci. En effet, la concentration des protons au sein du matériau dépend de la température (graphique 1.1 a). À basse température, le matériau est hydraté à son maximum. Quand la température s'élève, il existe une température critique au delà de laquelle les porteurs de charges vont quitter le matériau : celui-ci se déshydrate. Au delà de cette température le matériau ne contient plus que très peu de porteurs de charge (des résidus). Les propriétés thermodynamiques qui conditionnent l'affinité du matériau avec les protons sont l'enthalpie et l'entropie d'hydratation (ΔH_{hyd} , ΔS_{hyd}). En parallèle, la mobilité des protons augmente de manière exponentielle avec la température (graphique 1.1 b). Ainsi, le coefficient de diffusion, qui traduit la mobilité est faible à basse température, mais il augmente ensuite rapidement à partir d'une certaine température. Les paramètres cinétiques qui conditionnent la mobilité des protons sont l'énergie d'activation et la fréquence d'attaque (E_a et ν). La conductivité protonique étant fonction de ces deux paramètres, elle résulte d'un équilibre subtil entre déshydratation du matériau et mobilité protonique suffisante (graphique 1.1 c) et présente un maximum de conductivité à une température donnée. Un bon conducteur protonique est donc un matériau qui, à une certaine température, conserve suffisamment de porteurs de charges (les protons) ayant la capacité de se mouvoir à cette température. Ce sont ces deux aspects d'un matériau conducteur protonique que nous avons cherché à étudier au travers de l'étude des matériaux $BaSnO_3$ (BSO) et $BaTiO_3$ (BTO).

La figure 1.2 indique schématiquement comment il est possible de générer des conducteurs protoniques. Dans un premier temps, il faut réaliser ce qu'on appelle, par abus de langage un dopage. L'objectif est de remplacer certains cations de la structure par des ca-

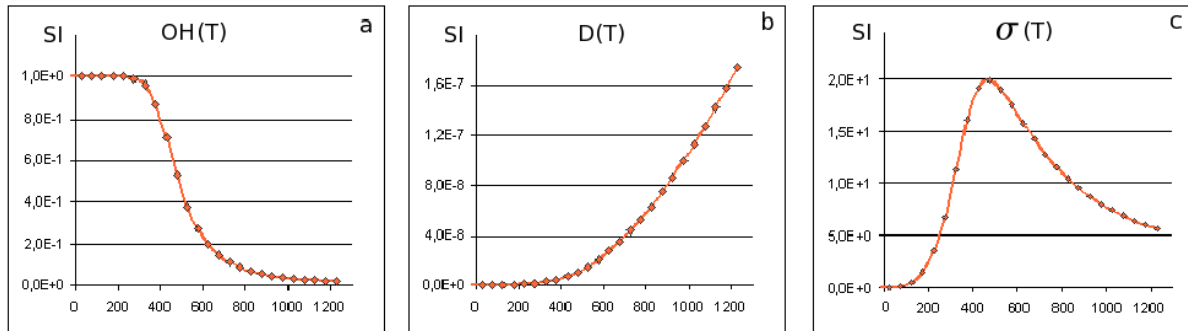


Fig. 1.1 De gauche à droite, exemples d'évolutions respectives de a) la concentration de proton, de b) du coefficient de diffusion et de c) de la conductivité en fonction de la température, en unité du système international. Matériau BaSnO_3 pour des valeurs caractéristiques de $\Delta H_{\text{hyd}} = -0,96 \text{ eV/H}_2\text{O}$ et $\Delta S_{\text{hyd}} = -1,22\text{E-}3 \text{ eV/H}_2\text{O/K}$.

tions de valence moindre, tout en conservant la structure cristalline du matériau pur. Cette opération est sensée produire, par compensation de charge, des lacunes d'oxygène sur le réseau anionique d'oxygène. À ce stade nous avons un possible matériau conducteur anionique (à très haute température). Si ce matériau a une affinité particulière avec les molécules d'eau, de telle manière qu'il peut les dissocier en son sein, alors ce matériau est un probable conducteur protonique (à une température plus basse). Lorsque la molécule d'eau se dissocie, l'atome d'oxygène va occuper un site lacunaire en oxygène tandis que les deux hydrogènes vont se lier à divers atomes d'oxygène de la structure. Ils forment ce que l'on appelle les défauts protoniques de la structure et c'est eux qui assureront la conduction protonique en se déplaçant d'un atome d'oxygène à un autre. Dans le cas de BaSnO_3 et de BaTiO_3 , le dopage est envisagé sur le site B, respectivement sur les sites de l'étain et du titane. Les éléments substitués sont formellement au degré d'oxydation +IV et le dopage est réalisé par des éléments de degré d'oxydation +III. Par compensation de charge, des atomes d'oxygène chargés -2 vont quitter la structure, afin d'établir l'électroneutralité. L'incorporation possible d'eau ne modifie pas cette dernière. Ainsi, le nombre de lacunes d'oxygène est proportionnel au nombre de dopants (une lacune pour deux dopants dans le cas présent), ce qui implique que le nombre de molécules d'eau susceptibles d'être incorporées dans le matériau est également proportionnel au nombre de dopants (une molécule d'eau par lacune d'oxygène, soit une molécule d'eau pour deux dopants, soit un proton par dopant).

Afin de déterminer les propriétés des conducteurs protoniques étudiés nous nous intéressons dans un premier temps à l'affinité du matériau avec les molécules d'eau, en quantifiant thermodynamiquement la réaction d'hydratation. Pour ce faire, on va déterminer la variation d'énergie qui a lieu lors du passage de l'état initial (le système lacunaire en oxygène) à l'état hydraté (le système protoné). Il faudra donc considérer au minimum deux états, comme il est indiqué sur le schéma. *A contrario*, il est possible de déterminer les propriétés de mobilité du proton en ne considérant que l'état final.

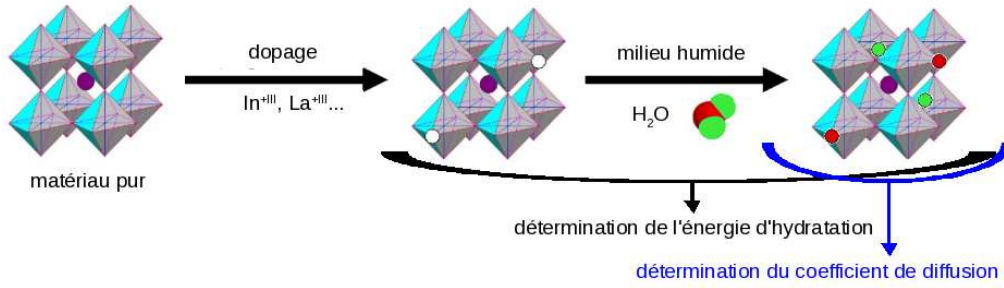
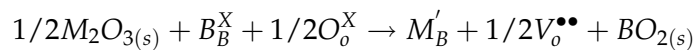


Fig. 1.2 Méthode pour obtenir un conducteur protonique, et systèmes à considérer pour déterminer les propriétés du matériaux. (image modifiée [46]).

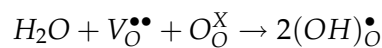
1.2 Le recours aux défauts chargés

À partir de maintenant, pour des raisons de commodité, nous parlerons de “lacunes” pour désigner les lacunes d’oxygène et nous désignerons par “défauts” les lacunes et les hydrogènes interstitiels. Aussi, comme il a été démontré que les hydrogènes ont un caractère électropositif marqué au sein de ces matériaux oxydes, nous parlerons aussi bien d’hydrogène que de proton pour désigner cet élément. Enfin, en étant conscient que le dopage correspond, suivant l’acceptation courante, à l’insertion d’un élément à une concentration de quelques parties par millions, nous conserverons cette appellation, même à une concentration de dopants pour laquelle on devrait plutôt parler de substitution. Ces notations resteront valables pour le reste du manuscrit.

Pour déterminer le nombre de porteurs de charge à l’équilibre thermodynamique, il faut considérer la réaction d’hydratation du matériau. Pour cela, nous allons utiliser la notation de Kröger-Vink qui permet de mettre en équation l’introduction ou le retrait d’élément chargés ou non au sein d’un matériau hôte. C’est une notation relative à l’élément substitué. Ainsi la substitution d’un élément B au degré d’oxydation +IV par un dopant au degré d’oxydation + III s’écrit : M'_B , qui se traduit par la présence sur un site B du matériau d’un élément M portant une charge relative -1 par rapport à l’élément qu’il substitue. Les sites sur lesquels sont présents les éléments sont indiqués en bas à droite, tandis que leur charge relative est indiquée en haut à droite (les charges négatives, neutres et positives étant respectivement désignées par ces signes : $'$, \times et \bullet). Suivant cette notation, la substitution d’un élément B^{+IV} par un dopant M^{+III} sur le site B d’une pérovskite de type ABO_3 s’écrit donc :



Le dopant possède bien une charge -1 relativement à l’élément qu’il substitue, et par compensation de charge une “demi” lacune d’oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ est formée. L’électroneutralité est conservée. Dans la pratique expérimentale, on s’arrange pour être dans des conditions stœchiométriques différentes de celles sous-entendues par la réaction. En effet, il n’est pas souhaitable de former un oxyde parasite en même temps que le matériau dopé, donc on s’arrange pour que la stœchiométrie des précurseurs soit celle du matériau final. Le matériau lacunaire peut par la suite s’hydrater. En notation de Kröger-Vink, la réaction d’hydratation s’écrit :



Le nombre de porteurs de charge au sein du matériau $[OH_O^{\bullet}]$ se détermine en calculant la constante d’équilibre K de la réaction d’hydratation, à l’équilibre, celle-ci s’écrit :

$$K_T^0 = \frac{[OH_O^\bullet]^2}{P(H_2O)[V_O^{\bullet\bullet}][O_O^X]}$$

Cette constante est reliée à la variation d'enthalpie libre standard (ou énergie de Gibbs) $\Delta_{hyd}G_{(T)}^0$ qui a lieu au cours de la réaction :

$$K_T^0 = \exp \frac{-\Delta_{hyd}G_{(T)}^0}{k_b T}$$

Cette dernière est fonction de la variation d'enthalpie standard $\Delta_{hyd}H_{(T)}^0$ et d'entropie standard $\Delta_{hyd}S_{(T)}^0$ d'hydratation qui a lieu au cours de la réaction :

$$\Delta_{hyd}G_{(T)}^0 = \Delta_{hyd}H_{(T)}^0 - T\Delta_{hyd}S_{(T)}^0$$

Le paramètre entropique est une donnée à laquelle nous n'avons pas encore accès par les moyens *ab initio*. En effet, ce paramètre comprend l'entropie configurationnelle et l'entropie vibrationnelle, ce qui demanderait beaucoup trop de moyens de calculs pour pouvoir être déterminé précisément. L'enthalpie d'hydratation peut par contre se décomposer en termes de variation d'énergie $\Delta_{hyd}E_{(T)}^0$ qui a lieu au cours de la réaction, corrigée de la variation de volume qui accompagne cette réaction :

$$\Delta_{hyd}H_{(T)}^0 = \Delta_{hyd}E_{(T)}^0 + P^0\Delta_{hyd}V_{(T)}^0$$

En estimant que la variation de volume du matériau qui incorpore la molécule d'eau est négligeable comparé à la variation du volume gazeux, il ne faut tenir compte que de la variation du volume de gaz qui correspond à l'absorption des molécules d'eau, ce qui correspond à peu près à une correction de l'ordre de 0,1 eV par molécule d'eau à 1200 K en se plaçant dans l'approximation des gaz parfaits :

$$P^0\Delta_{hyd}V_{(T)}^0 \approx P^0(V_{hyd}^0 - V_{gaz}^0) \approx -P^0V_{gaz}^0 = -k_b T$$

D'un point de vue calculatoire, nous avons un accès direct à l'énergie totale des systèmes, ce qui nous permet en utilisant le formalisme des calculs d'énergie de formation de défauts, de déterminer la variation d'énergie qui accompagne l'hydratation du matériau lacunaire. En estimant négligeable la contribution de la variation du volume gazeux, nous ferons l'approximation : $\Delta_{hyd}H_{(T)}^0 \approx \Delta_{hyd}E_{(T)}^0$. Nous pouvons donc déterminer l'enthalpie de la réaction d'hydratation, qui nous permet d'évaluer l'affinité du matériau avec les molécules d'eau. Cependant, à cause du paramètre entropique, nous ne pouvons pas remonter à l'énergie de Gibbs de la réaction. Néanmoins, les comparaisons avec les données expérimentales sont possibles, puisqu'il est possible de déterminer l'enthalpie d'hydratation expérimentalement.

1.2.1 Énergie de formation de défauts

L'étude de l'influence des défauts, dopants, lacunes d'oxygène et protons relève d'une problématique plus générale encore, qui consiste à étudier la présence de défauts chargés, ou non, dans un système étendu. Ainsi, il est généralement admis que l'énergie de formation d'un défaut se définit par [101] :

$$\Delta E_f(D^q) = E_{tot}(host + D; +q) - E_{tot}(host; 0) + \sum_i n_i \mu_i + q\mu_e$$

Dans cette formule, $E_{tot}(host + D; +q)$ est l'énergie totale, du système dopé et chargé, $E_{tot}(host; 0)$ est l'énergie totale du matériaux hôte, non dopé et non chargé, $\sum_i n_i \mu_i$ correspond aux potentiels chimiques des éléments enlevés ou/et ajoutés, tandis que le terme $q\mu_e$ est le potentiel chimique électronique. Ce dernier terme correspond à l'énergie du niveau dans lequel le ou les électrons sont enlevés ou ajoutés. Dans la pratique, le potentiel chimique électronique est souvent repéré à partir du haut de la bande de valence (ϵ_{VBM}) : $\mu_e = \epsilon_F + \epsilon_{VBM}$. Or, dans le cadre de matériaux semi-conducteurs et dans des conditions de dopage accepteur $\epsilon_F \approx 0$ [105], on a donc $\mu_e \approx \epsilon_{VBM}$.

1.2.2 Traitements des défauts chargés

À cause des conditions périodiques inhérentes au traitement des systèmes étendus, la charge du système est reproduite dans toutes les mailles adjacentes, ce qui conduit *a priori* à la divergence de l'énergie du système. Afin d'y remédier, est introduite artificiellement une charge opposée répartie sur tout le volume de la maille, appelé jellium ou fond continu de charges. En fonction du défaut, des électrons sont donc ajoutés (dopant, un e^-) ou retirés (lacune, deux e^- ; proton, un e^-) et la charge résultante est compensée par une charge diffuse, répartie sur tout le volume q/Ω . En faisant cette opération, on fait l'hypothèse qu'appliquer le jellium ne va pas avoir d'effets notables sur la structure électronique, exception faite d'un décalage global de l'ensemble des niveaux d'énergies lié à la modification du potentiel moyen : la forme de la structure électronique de la maille chargée est peu modifiée, mais elle est décalée à cause du changement du potentiel moyen. C'est pour palier à cette modification que l'on doit appliquer une correction aux énergies des systèmes.

Si les systèmes étudiés étaient suffisamment grands (grand nombre d'atomes impliquant la dilution des défauts), alors l'effet des défauts sur la structure électronique, ainsi que les interactions entre particules chargées serait négligeable et le potentiel moyen serait très peu affecté par la présence du jellium. Dans ce cas on serait en mesure d'approximer ϵ_{VBM} avec ϵ_{VBM}^0 , le haut de la bande de valence du système non défectueux et non chargé. Mais il n'est pas possible de réaliser des calculs sur de très grande mailles car cela coûterait trop en temps de calcul. De même, ce n'est pas particulièrement souhaitable puisque le calcul de l'énergie de formation de défaut dans de très grandes mailles impliquerait *de facto* une faible concentration de défauts, alors que classiquement, les concentrations de dopants au sein des conducteurs protoniques sont de l'ordre de 10-20%.

Deux types de corrections sont habituellement envisagées lorsque l'on étudie des dopants chargés : la correction de Makov-Payne et le réalignement de bandes.

La correction de Makov-Payne

Makov et Payne [64] ont développé une formule basée sur celle de l'énergie de Madelung qui permet d'estimer l'énergie d'interaction entre les particules chargées et supposées ponctuelles et leurs images périodiques au sein d'un milieu polarisable de constante diélectrique ϵ_s . Cette énergie est modulée par la constante diélectrique statique ϵ_s du matériau hôte. Ainsi, l'énergie corrigée d'un système chargé peut s'écrire :

$$E^{MP} = E(L) + \frac{q^2 \alpha}{2\epsilon_s L} + O(L^{-3})$$

Dans laquelle E^{MP} est l'énergie corrigée du système chargé, $E(L)$ est l'énergie du système sans correction, viennent ensuite les termes correctifs en $L^{-(2n+1)}$, q est la charge du défaut, α la constante de Madelung qui dépend de la supercellule, ϵ_s la constante diélectrique du

milieu et L la taille de la supercellule utilisée. Par ailleurs, cette correction est inversement proportionnelle à la constante diélectrique statique du milieu, ce qui est compréhensible puisque la polarisation du milieu écrante la charge du défaut. Plus un matériau est polarisable, plus les interactions entre défauts chargés des mailles adjacentes sont diminuées.

Lors de nos calculs, nous avons par défaut pris la constante diélectrique statique du matériau BSO pur ($\epsilon_S = 22$) [106], la constante de Madelung a été prise à 2,84, valeur qui correspond à un système cubique simple. Considérant ces valeurs, la correction appliquée à un système chargé est de $0,11q^2$ eV. Cela correspond à une correction de 0,11 eV en valeur absolue pour un système avec une charge unitaire, c'est à dire tous les calculs effectués dans une maille chargée, exception faite du système contenant la lacune isolée. Ce dernier possède une charge +2, et l'énergie résultante de ce calcul doit donc être corrigée de 0,44 eV (valeur absolue), une correction importante.

Néanmoins, certaines limites sont à souligner quant à l'application de cette correction. Tout d'abord, le jellium est censé compenser la charge du défaut ponctuel. Pour cette raison, les interactions entre défauts chargés des mailles adjacentes perdent de leurs sens. Ensuite, cette méthode a été mise au point pour des charges ponctuelles. Or si on peut facilement admettre qu'un proton porte une charge positive, il est plus difficile d'admettre que le dopant conserve l'intégralité de la charge négative qu'il apporte, mais il est encore plus difficile d'admettre qu'une lacune d'oxygène, c'est à dire un vide dans la maille porte réellement une charge ponctuelle +2. Il est plus raisonnable de considérer que les charges des défauts se répartissent dans la maille, principalement au voisinage immédiat des défauts : elles ne sont donc que partiellement localisées. Enfin, fixer la constante diélectrique à celle du matériau hôte est une approximation forte, puisque l'incorporation de défauts (dopant, lacune ou proton), en augmentant le désordre est de nature à faire augmenter les polarisations atomiques et électroniques, ce qui a pour effet d'augmenter la constante diélectrique du matériau. Cette augmentation aurait pour effet, pour des raisons d'écrantage, de réduire d'autant la correction à appliquer à l'énergie totale du système. Il est d'ailleurs admis que la correction de Makov-Payne surestime grandement les corrections à appliquer [25]. Pour cette raison, il convient de se servir de cette correction comme d'une limite haute à la correction réelle, et on préférera l'utilisation des méthodes dites de réalignement de bandes.

La correction de Zywietz *et al.*

La méthode de réalignement des bandes peut-être mise en œuvre de différentes façons. Une première méthode a été utilisée par Zywietz *et al.* [105] : l'alignement de bande. Il s'agit de repérer des niveaux profonds en énergie qui interagissent peu, l'idéal étant qu'ils soient suffisamment profonds en énergie pour qu'ils n'interagissent pas du tout avec leur proche environnement et qu'ils soient localisés loin du défaut. Ces niveaux doivent aussi être présents dans toutes les systèmes défectueux. Les niveaux profonds du matériau pur servant de références, le décalage des niveaux correspondants dans les mailles chargées permet de déterminer la correction à appliquer à l'énergie de la maille chargée.

Pour effectuer cette correction, il faut d'abord déterminer quel élément dans la maille subira le moins de réarrangement électronique au cours de l'optimisation de la géométrie des systèmes défectueux et chargés, puis choisir pour cet élément l'orbitale la plus basse en énergie. Dans le cas de BaSnO_3 nous avons choisi les orbitales de semicœur (5s) du Baryum. En effet, comme on le détermine par la suite, les liaisons générées par le baryum sont les plus ioniques du matériau. Ceci implique que cet élément sera peu affecté par les variations de charge de la maille : il ne subira pas d'oxydation, ni de réduction particulière à même de modifier la répartition de ses niveaux profonds. Lors de l'étude du matériau BaTiO_3 , nous avons

fait de même et nous avons également analysé le comportement des niveaux profonds du titane dans le matériau. Nous avons remarqué que le choix de cet élément était inapproprié, car, en ayant des liaisons moins ioniques que le baryum, sa structure électronique est beaucoup plus affectée par les systèmes défectueux et les décalages des niveaux profonds sont très importants. Ceci nous conforte dans le choix des orbitales 5s du baryum pour l'étude du décalage des niveaux profonds. Une fois le décalage quantifié, il s'applique au travers du potentiel chimique électronique : $\mu_e = \epsilon_{VBM}$, avec $\epsilon_{VBM} = \Delta_v$. Une variante de cette méthode consiste à réaligner les bandes en analysant la variation du potentiel moyen dans une région éloignée des défauts.

Correction de Freysoldt Neugebauer et Van de Walle

Le traitement de ces défauts chargés a fait l'objet de nombreux travaux, et il est à noter, parmi eux, l'effort particulier de Van de Walle *et al.* qui tentent dans une récente publication [30] de résoudre les problèmes qui y sont liés. À la suite d'une analyse rigoureuse des interactions électrostatiques entre défauts chargés, les auteurs proposent une nouvelle méthode, précise, qui devrait être implémentée dans les codes existants. Nos calculs ayant été réalisés et corrigés à l'aide des autres méthodes, nous n'avons pas utilisé cette correction, néanmoins il semble que cette méthode soit très prometteuse, c'est pourquoi nous avons tenu à indiquer son existence.

1.3 Calcul des énergies d'hydratation

1.3.1 Le Modèle des Défauts Isolés (MDIso)

Le calcul de l'énergie d'hydratation peut se faire de deux façons différentes. La première, simpliste, consiste à négliger toutes les interactions avec le dopant. Cela revient en quelque sorte à déterminer l'affinité intrinsèque du matériau hôte avec les molécules d'eau. Il s'agit d'une méthode purement théorique puisqu'expérimentalement la présence de dopants est requise pour permettre l'incorporation d'eau, néanmoins c'est une donnée intéressante, d'autant plus qu'elle est peu coûteuse en terme de temps de calcul. Ce Modèle de Défauts Isolés (MDIso) [18, 19]) consiste en l'étude des lacunes et des protons isolés du dopant dans leur état de charge correspondant à des conditions de dopage accepteur (+1 pour le proton, +2 pour la lacune). D'une certaine manière, c'est une situation que l'on peut trouver et que l'on doit prendre en considération dans le cas d'un matériau faiblement dopé, lorsque la lacune ou le proton sont éloignés du dopant. On peut trouver une situation très similaire également dans le cas d'un dopant qui interagirait peu avec les lacunes et les protons, c'est à dire qui adopterait un comportement très similaire à l'élément qu'il substituerait. Dans un tel cas, les énergies de formations de défauts nécessaires s'écrivent :

$$\Delta E_f(V_O^{\bullet\bullet}) = E_{tot}(host + V_O; +2) - E_{tot}(host; 0) + \mu_O + 2\mu_e$$

$$\Delta E_f(H^\bullet) = E_{tot}(host + H; +1) - E_{tot}(host; 0) - \mu_H + \mu_e$$

À partir de ces énergies de formations de défaut, nous accédons à l'énergie d'hydratation dans le cas de ce modèle :

$$\Delta E_h^{MDIso} = 2\Delta E_f(H^\bullet) - \Delta E_f(V_O^{\bullet\bullet})$$

Les potentiels chimiques sont liés aux éléments constituant l'environnement du matériau. Dans notre cas, il s'agit de molécules d'eau, par conséquent les potentiels chimiques de l'hydrogène et de l'oxygène sont reliés entre eux par l'énergie d'une molécule d'eau : $E(H_2O) = \mu_O + 2\mu_H$. Après réaligement des potentiels chimiques électroniques, on peut également exprimer l'énergie d'hydratation en des termes d'énergie totale de structures :

$$\Delta E_h^{MDIso} = 2E_{tot}(host + H; +1) - E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + V_O; +2) - E_{tot}(H_2O)$$

1.3.2 Le Modèle des Défauts Interagissants (MDInt)

Le second modèle, au contraire du premier va prendre en compte les interactions dopant-lacune et dopant-proton dans leurs configurations les plus favorables. Il s'agit donc d'un Modèle de Défauts Interagissants (MDInt) [18, 19]). Dans la même maille, ces deux défauts seront présents simultanément, ce qui implique *de facto* qu'il existe plusieurs possibilités de les disposer les uns par rapport aux autres. Dans les petits systèmes, une étude exhaustive de ces différentes positions a été entreprise. L'étude de ces systèmes forcément périodiques implique une limite majeure : la distribution homogène des dopants. L'étude de la répartition des dopants dans $BaZrO_3$ de Björketun *et al.* [11] a montré que ces derniers avaient tendance à se repousser. D'une certaine manière, cela implique qu'ils ont tendance à se distribuer de manière homogène dans le matériau, ce qui n'est pas incompatible avec notre distribution parfaitement homogène des dopants.

Ce second modèle requiert des énergies de formations supplémentaires, celle du dopant (M) ainsi que les énergies de formation des paires de défauts dopant-lacune (M-V) et dopant-proton (M-H) qui, pour une pérovskite de type ABO_3 , s'écrivent :

$$\Delta E_f(M'_B) = E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host; 0) + \mu_B - \mu_M - \mu_e$$

$$\Delta E_f(M'_B + V_O^{\bullet\bullet}) = E_{tot}(host + M + V_O; +1) - E_{tot}(host; 0) + \mu_B - \mu_M + \mu_O + \mu_e$$

$$\Delta E_f(M'_B + H^\bullet) = E_{tot}(host + M + H; 0) - E_{tot}(host; 0) + \mu_B - \mu_M - \mu_H.$$

À partir de ces expressions on peut déterminer les énergies d'interactions dopant-défaut :

$$E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet}) = \Delta E_f(M'_B + V_O^{\bullet\bullet}) - \Delta E_f(M'_B) - \Delta E_f(V_O^{\bullet\bullet})$$

$$E_{int}(M'_B, H^\bullet) = \Delta E_f(M'_B + H^\bullet) - \Delta E_f(M'_B) - \Delta E_f(H^\bullet)$$

Par combinaison de ces expressions il est possible de s'affranchir des potentiels chimiques et d'exprimer ces énergies d'interaction par l'utilisation des énergies totales :

$$E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet}) = E_{tot}(host + M + V_O; +1) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + V_O; +2)$$

$$E_{int}(M'_B, H^\bullet) = E_{tot}(host + M + H; 0) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + H; +1).$$

À partir des énergies de formation des défauts interagissants, l'énergie d'hydratation dans le cadre du Modèle de Défauts Interagissants s'exprime ainsi :

$$\Delta E_h^{MDInt} = 2\Delta E_f(M'_B, H^\bullet) - \Delta E_f(M'_B) - \Delta E_f(M'_B + V_O^{\bullet\bullet}),$$

et via l'utilisation de l'énergie de la molécule d'eau pour définir les potentiels chimiques de l'hydrogène et de l'oxygène, et par l'intermédiaire des énergies totales, on peut exprimer cette énergie ainsi :

$$\Delta E_h^{MDInt} = 2E_{tot}(host + M + H; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + M + V_O; +1) - E_{tot}(H_2O)$$

Ou encore en utilisant les précédentes énergies d'interaction et l'énergie d'hydratation déterminée dans le cadre du Modèle de Défauts Isolés :

$$\Delta E_h^{MDInt} = \Delta E_h^{MDIso} + 2E_{int}(M'_B, H^\bullet) - E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet})$$

La figure 1.3 présente de façon schématique les énergies à déterminer pour calculer l'énergie d'hydratation du matériau. Ainsi, pour déterminer l'énergie d'hydratation intrinsèque (MDIso) du matériau hôte, il faut déterminer l'énergie du matériau BaSnO₃ pur, lacunaire et l'énergie d'une molécule d'eau pour l'état initial tandis que le calcul d'une maille de BSO hydratée dont on multiplie l'énergie par deux pour des raisons de stœchiométrie suffisent pour l'état final. La différence des énergies présentes à l'état final et à l'état initial nous donne l'énergie d'hydratation du matériau dans le cas du Modèle de Défauts Isolés.

Dans le cas où l'on prend en considération l'effet du dopant, il en va de même, à la différence près que, dans ce cas, un dopant a été introduit dans les mailles impliquées. Ceci augmente le nombre de calculs à mener puisqu'il est possible de calculer autant d'énergies d'hydratation qu'il existe de configurations possibles pour disposer ces défauts les uns par rapport aux autres. Remarquez que dans ce schéma la prise en compte des interactions dopant-lacune et dopant-proton stabilise les énergies des systèmes initiaux et finaux, ce choix n'est pas anecdotique. En effet, les dopants portent une charge négative tandis que les défauts portent des charges positives, on s'attend alors à ce que les interactions électrostatiques soient stabilisantes (énergies d'interaction négatives) quand les défauts sont à proximité des dopants. Par ailleurs, il est considéré et vérifié de manière empirique que les dopants agissent comme des pièges à lacunes d'oxygène et à protons : localement les dopants et les défauts forment de petits complexes stables, c'est ainsi qu'est décrit le déplacement des protons dans l'article d'Hempelmann [45].

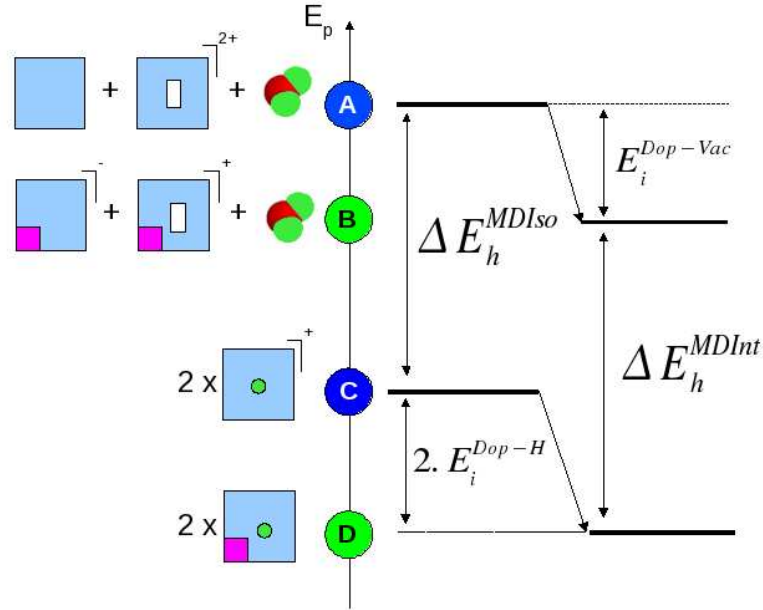


Fig. 1.3 Schéma illustrant les énergies à calculer pour déterminer à l'énergie d'hydratation, dans le cas du modèle de défaut isolé (MDIso), à gauche et dans le cas du modèle de défauts interagissants (MDInt) à droite. Le carré bleu représente une maille de BSO, le carré violet un dopant, le rectangle blanc une lacune d'oxygène et le point vert un proton

1.4 Étude de la diffusion des protons

L'autre point important dans l'étude de la conduction protonique tient en la détermination du coefficient de diffusion. Ceci se fait dans le cadre de la théorie de l'état de transition, qui stipule qu'il existe un état de haute énergie (la position col) séparant deux positions stables. C'est à dire que l'on ne tiendra pas compte d'éventuels effets dynamiques ou collectifs dans le déplacement des protons.

Björketun *et al.* ont intensément étudié les effets quantiques sur l'énergie d'activation en prenant en compte les énergies de vibration de point zéro et l'effet tunnel dans leurs modélisations du composé BaZrO_3 pur. Ils mettent en évidence que les fréquences de vibrations du proton, élongation et rotations sont très énergétiques, ce qui implique que, pour s'affranchir totalement des effets quantiques le matériau devrait être considéré à très haute température uniquement. En effet, on ne peut s'inscrire dans un traitement purement classique des déplacements des particules que si l'énergie résiduelle est très supérieure à l'énergie des niveaux discrets de vibration : $k_b T \gg \hbar \omega$. À titre d'exemple, la fréquence d'élongation du proton conduit à $\hbar \omega$ de l'ordre de 0,4 eV et implique que le traitement classique des particules est possible à la condition que la température environnant le matériau soit très supérieure à 5300 K. Cependant, l'obtention de valeurs très éloignées des valeurs expérimentales, qu'ils imputent à la GGA et à l'absence de dopants dans leurs simulations, les empêchent de conclure sur une nécessaire prise en compte systématique des effets quantiques. Au regard de ces constatations, nous nous limiterons à une approche classique de la détermination des énergies d'activation et des fréquences d'attaques. Dans ce cadre, le coefficient de diffusion peut s'écrire ainsi :

$$D_{(T)} = a^2 v \exp(-E_a / k_b T)$$

Expression dans laquelle le coefficient de diffusion est bien une fonction de la tempéra-

ture, “ a ” est la distance interatomique correspondant au saut, E_a est l’énergie d’activation correspondant au saut, k_b est la constante de Boltzmann et ν est la fréquence d’attaque qui a été modélisée par Vineyard en 1957 [93], dans le cadre de la Théorie de l’État de Transition “Harmonique”. Elle se définit comme le produit des fréquences de vibration de la structure avec l’atome d’hydrogène en position stable sur le produit des fréquences de vibration de la structure avec l’atome d’hydrogène en position de col, fréquence imaginaire exceptée :

$$\nu^{cl} = \prod_{i=1}^N \nu_i^{stable} / \prod_{i=1}^{N-1} \nu_i^{col}$$

Au sein des pérovskites, les mécanismes de diffusion du proton sont connus pour respecter le mécanisme de Grotthuss [44], c’est à dire que pour se déplacer au sein de la structure, les protons vont devoir passer par des stades de sauts et de réorientations. La figure 1.4 illustre ces déplacements. Généralement, il est admis que les sauts se font de manière intra-octaédrique, c’est à dire qu’ils se font entre oxygènes premiers voisins. Néanmoins, certaines études ont montré que des sauts sur un oxygène en second voisin étaient également possible [39,86], c’est ce que l’on appelle les sauts inter-octaédriques. Ces sauts particuliers ont été décrits soit à proximité d’une lacune soit dans le cas de pérovskites présentant de forts tilts des octaèdres d’oxygène. Comme nous ne nous trouverons dans ces configurations nous ne nous sommes pas intéressés à cette possibilité de déplacement.

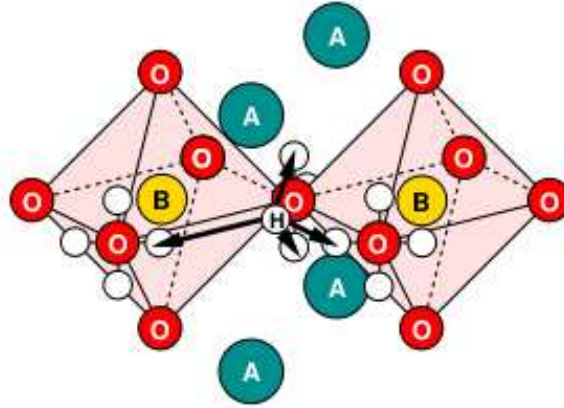


Fig. 1.4 Les déplacements possibles du proton au sein d’une maille pérovskite [13].

Pour déterminer un coefficient de diffusion du proton au sein des matériaux, il faudra donc avoir au préalable les énergies des systèmes relaxés contenant l’hydrogène en position stable et en position de col (pour déterminer l’énergie d’activation) et réaliser un calcul des fréquences propres de vibrations du système dans chacun de ces cas. Si l’étude du composé hôte, sans tenir compte de l’effet des dopants est cette fois encore relativement aisée, l’étude de l’interaction dopant-proton implique nécessairement l’existence de multiples configurations, et donc de multiples sauts possibles. Une étude exhaustive ne sera pas possible dans ce cadre. À noter que le coefficient de diffusion est aussi une grandeur accessible expérimentalement, il donne accès à une énergie d’activation qui est une moyenne statistique des déplacements possibles dans le matériau.

1.5 Détails des calculs *ab initio*

1.5.1 État de l'art

Au cours de cette partie, les abréviations de certaines méthodes de calcul seront utilisées, elles n'ont pas encore été introduites. Il s'agit de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et des fonctionnelles qui sont traditionnellement utilisées pour modéliser l'énergie d'Échange et de Corrélation : l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Les modélisations de conducteurs protoniques ont commencé il y a une quinzaine d'années : en 1995 [22,23], Cherry *et al.* font leurs premiers calculs sur des systèmes très simplifiés de 13 atomes (figure 1.5) via des méthodes de calculs quantiques Hartree Fock sur des pérovskites LaMO_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}$).

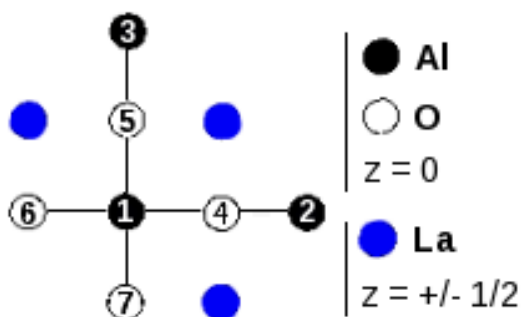


Fig. 1.5 *Vue du dessus d'une représentation de la structure LaAlO_3 modélisée. [21]*

concluent que les meilleurs dopants sont ceux qui ont le rayon le plus proche de l'élément qui est substitué, on trouve dans cet article un calcul de l'énergie d'hydratation de LaMnO_3 (-0,88 eV) basée sur la formule de Kröger-Vink.

Dans les mêmes temps, en 1996 [72] Münch *et al.* réalisent les premières simulations de dynamique moléculaire *ab initio* dans le cadre de la DFT (LDA). Ces calculs sont basés sur des méthodes de types liaisons fortes [77]. Ils ont été menés sur des mailles de 40 à 135 atomes de BaCeO₃ hydratées pendant des temps variant de 1 à 10 picosecondes et à des températures comprises entre 900 et 3000°C. Les résultats principaux sont une faible modification de la structure par le proton et de nombreuses rotations du proton autour de l'oxygène, comme l'illustre la figure 1.6. Par ailleurs, suite à l'observation des déplacements des atomes d'oxygènes, les auteurs suggèrent un modèle de diffusion par saut de proton faisant intervenir les oxygènes (figure 1.7). En 1997 [73], l'énergie de Helmholtz correspondant à la variation des distances O-O est modélisée, et à partir de ses variations les auteurs remontent aux énergies d'activation de saut du proton des composés BaTiO₃, BaZrO₃ et BaCeO₃. En 1999 [70], l'étude se poursuit sur les matériaux

Les auteurs ont fait relaxer quelques atomes de la structure hydrogénée et ont ainsi déterminé l'énergie du système stable. L'énergie du système en position de col a été obtenu en contraignant l'hydrogène au centre de deux oxygènes et en faisant varier la distance O-O. Ils ont alors déterminé les énergies d'activation et ont conclu à l'influence de la distance O-O sur cette énergie d'activation. Ces énergies d'activation étant très basses, les auteurs soulignent un possible effet tunnel dans la mobilité du proton. En 1997 [47], La solubilité de dopants sur le site A a été étudiée pour les systèmes LaMO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) et les auteurs

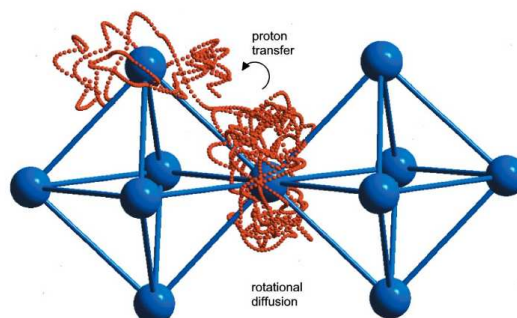


Fig. 1.6 Déplacement du proton au cours d'une simulation de dynamique moléculaire.

CaTiO_3 et SrTiO_3 , qui présentent des distorsions du réseau d'oxygène plus importante. Ces distorsions ont pour effet de diminuer l'énergie d'activation et de favoriser des sauts inter-octaédriques, notamment dans le cas de CaTiO_3 . Cela aboutit à des énergies d'activation du saut plus basses que dans le cas des autres matériaux.

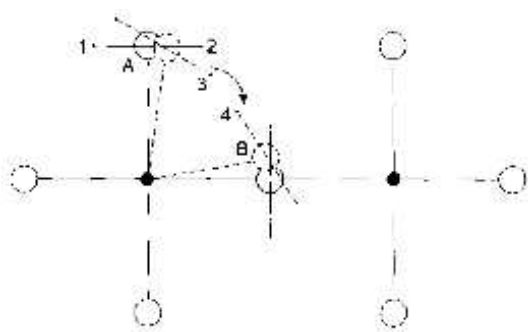


Fig. 1.7 Illustration schématique des déplacements associés des atomes d'oxygène au cours d'un saut de proton. [72]

En 2000, dans leur article faisant la synthèse de ces études [71], les auteurs mentionnent les énergies d'activation des matériaux qu'ils ont étudiés et font l'hypothèse que dans le cas de CaTiO_3 et de SrTiO_3 le saut de l'hydrogène se fait non seulement sur des oxygènes de même octaèdre mais aussi sur des oxygènes de l'octaèdre voisin. En résumé, les énergies d'activations déterminées sont les suivantes : BaTiO_3 (0,45 eV), BaZrO_3 ($0,83 \pm 0,65$ eV), BaCeO_3 ($0,49 \pm 0,09$ eV), SrTiO_3 ($0,50 \pm 0,22$ eV) et CaTiO_3 ($0,42 \pm 0,30$ eV).

Dans les années 1998, Shimojo, Hoshino *et al.* [86] présentent leurs premiers calculs de dynamique moléculaire effectués sur les pérovskites SrTiO_3 dopé Sc et SrCeO_3 dopé Y. Ces simulations sont réalisées dans le cadre de la DFT (LDA et GGA). Elles ont été effectuées sur des mailles de 41 atomes (protons inclus) pendant une picoseconde et à une température de 1000 K. Deux simulations sont présentées, l'une d'entre elles avec un proton à proximité du dopant, l'autre pas. Les auteurs mettent en évidence qu'un enrichissement électronique a lieu autour du dopant et estiment que cet enrichissement serait à l'origine de l'augmentation de la fréquence de vibration du proton à proximité du dopant (2450 cm^{-1} vs 2950 cm^{-1} (exp : 3300 cm^{-1})). Néanmoins, les fréquences de vibration déterminées expérimentalement en IR sont plus élevées que les valeurs déterminées par le calcul. En 2001 ils publient une étude spécifique au composé SrTiO_3 [85] pour une maille d'environ 135 atomes avec différents défauts incorporés, dans laquelle ils comparent les effets de la GGA et de la LDA sur les positions stables des protons, les chemins de diffusion et les fréquences de vibration. Les auteurs en arrivent à la conclusion que la GGA et la LDA donnent des résultats similaires, à l'exception des fréquences de vibration que les auteurs ont trouvé plus proches des données expérimentales dans le cas de la GGA. Ils ont réalisé également une simulation incorporant une lacune d'oxygène à proximité du proton et ont observé un saut de proton inter-octaèdre (oxygène en second voisin). Les fréquences de vibration dans ce cas sont au contraire plus intenses (3450 cm^{-1}). Ainsi, ils proposent une explication à un phénomène observé expérimentalement en IR : l'étalement de la bande caractéristique de la fréquence de vibration du proton serait fonction de la multitude d'environnements possibles. Les auteurs concluent que la GGA améliore le calcul des fréquences de vibration du proton.

Peu après, en 2003, Yoshino *et al.* [98] publient une étude basée sur la DFT (GGA) effectuée sur le composé SrZrO_3 dopé Y et Al. Ils étudient les distorsions de l'octaèdre d'oxygène entourant le dopant ainsi que les charges portées par les atomes et ils en arrivent à la conclusion qu'un dopant qui affecte beaucoup son proche environnement et la structure électronique du matériau n'est pas un bon conducteur protonique, ce qui est le cas de l'aluminium dans le matériau étudié. Les auteurs ont calculé les énergies d'activation qu'ils ont comparées aux données expérimentales, mettant en avant un très bon accord entre théorie et expérience. En 2005 [83], les auteurs publient une étude plus vaste, sur les matériaux de type AZrO_3 dopés In, avec $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Ils étudient cette fois l'influence du cation sur les énergies d'activation.

Avec Ca et Sr occupant le site A, la structure est orthorhombique, pour le Ba par contre la structure reste cubique; les auteurs réalisent des optimisations de géométrie avec l'hydrogène placé sur un oxygène proche du dopant, mais avec différentes inclinaisons et constatent que dans le cas de CaZrO_3 et de SrTiO_3 il n'y a qu'une seule position stable, ce qui n'est pas le cas de BaZrO_3 : il existe non pas un point de basse énergie comme pour les premiers, mais une zone de basse énergie avec plusieurs configurations stables. Les auteurs ont déterminé les énergies de formation de défauts ainsi que les énergies d'activation de ces matériaux qu'ils comparent à des données expérimentales, l'accord est plutôt bon. À noter qu'ils mettent en évidence l'existence de deux positions de col pour le saut du proton dans le cas de CaTiO_3 et de SrTiO_3 (figure 1.8). Les auteurs concluent que la structure cristalline doit influencer la conductivité protonique et prédisent également que les conductivités protoniques devraient augmenter, dans l'ordre : $\text{CaZrO}_3 < \text{SrZrO}_3 \approx \text{BaZrO}_3$.

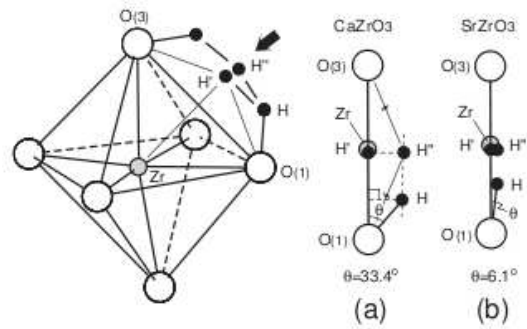


Fig. 1.8 Illustration schématique des positions de cols possibles du saut du proton, dans les structures CaTiO_3 et de SrTiO_3 . [83]

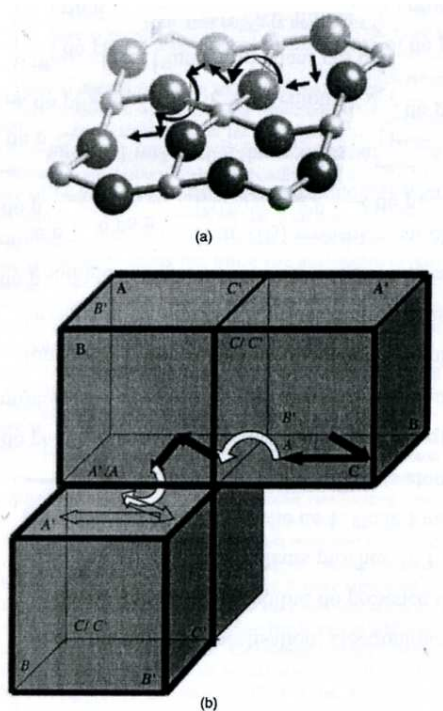


Fig. 1.9 Illustration schématique du chemin de diffusion le plus favorable, dans les structures CaTiO_3 et de SrTiO_3 . [39]

Les auteurs ont déterminé les énergies de toutes les positions stables et de toutes les barrières d'énergie de ces positions. Ils ont mis en évidence un chemin de diffusion de basse énergie au sein des pérovskites tiltées impliquant des déplacements inter-octaédriques, comme le

En 2005 [39], Gomez *et al.* publient à leur tour les résultats d'une étude théorique basée sur la DFT (LDA-GGA) prenant en compte l'effet des tilts d'oxygène sur les énergies d'activation du proton. En effet, suivant la taille des éléments occupant les sites A et B d'une pérovskite les octaèdres d'oxygène sont susceptibles de subir des rotations au sein des mailles. Ceci peut-être prédit par le facteur de tolérance de Goldschmidt [38], à noter que d'autres facteurs délimitant des domaines de stabilités des pérovskites ont par la suite été ajoutés [61]. Les auteurs ont dans un premier temps déterminés que la structure la plus stable de CaTiO_3 et de CaZrO_3 était une structure tiltée de type $a^-b^-c^+$ suivant la notation de Glazer [37]. L'effet des pérovskites tiltées CaTiO_3 et CaZrO_3 est donc comparé à l'effet des pérovskites non-tiltées BaZrO_3 et BaTiO_3 par le biais de calculs sur les matériaux non-dopés. Les distorsions qui accompagnent de tels tilts conduisent à une multitudes de sites non-équivalents pour le proton ainsi qu'à des modifications des distances inter-oxygènes qui peuvent devenir très courtes.

montre la figure 1.9. Les énergies des barrières les plus élevées le long de ce chemin sont les barrières de saut intra-octaédrique et sont de 0,29 eV pour CaTiO_3 et de 0,53 eV pour CaZrO_3 . À noter que la barrière de rotation la plus élevée dans le cas de CaTiO_3 est de 0,28 eV, proche de la barrière de saut donc. En comparaison, les barrières d'énergie de saut et de rotation dans les composés BaTiO_3 et BaZrO_3 sont similaires entre-elles : 0,25 eV et 0,14 eV. Néanmoins, les écarts avec les données expérimentales sont importants, les auteurs imputent ces écarts à la non-prise en compte de l'effet de dopants.

En 2007, Bilić *et al.* [7] présentent leurs résultats d'une étude approfondie du matériau CaZrO_3 dopé à l'indium et protoné. Les calculs sont effectués en DFT (GGA). Dans un premier temps ils ont cherché à obtenir la structure stable du matériau qui est orthorhombique. Ils ont ensuite déterminé les sites non-équivalents du proton, 7 en tout, dont quatre se dédoublent à proximité d'un dopant. Ils ont déterminé les énergies des positions stables ainsi que beaucoup d'énergies d'activation de sauts et de rotations. Les auteurs indiquent qu'il existe des sauts favorables au déplacement du proton, mais que ceux-ci conduiraient plutôt à des sortes d'incessants aller-retours, et qu'un déplacement sur une longue distance nécessite forcément de passer au travers de barrières d'énergie plus élevées. L'indium a un effet mineur sur ces énergies d'activations (0,60 eV vs 0,64 eV). Ils ont par la suite réalisé une dynamique moléculaire, dans laquelle ils ont observé des déplacements inter-octaédriques et aussi des distorsions importantes du réseau d'oxygène, ce qui implique que la dynamique du réseau serait à prendre en considération dans le déplacement du proton. Enfin, ils ont déterminé les fréquences de vibration du proton dans ces positions et ils concluent sur le peu d'effet qu'a l'indium sur ces fréquences. En 2008 [8], ils poursuivent leur étude de ce même matériau par le biais de simulations Monte Carlo Cinétique de 0,1 ms mené dans le cadre de la DFT en GGA. Les auteurs utilisent les surfaces d'énergie qu'ils ont déterminé précédemment pour les simulations, à partir desquelles ils déterminent les coefficients de diffusion à 900 et 1160 K. Dans les deux cas, ils remontent à une énergie d'activation de 0,66 eV ce qui correspond à la valeur qu'ils avaient estimé précédemment.

Mais la première étude de grande ampleur d'un matériau conducteur protonique est entreprise à partir de 2005 par Björketun *et al.* Ils ont étudié de façon exhaustive le matériau BaZrO_3 . Dans un premier article [52] ils ont étudié les propriétés vibrationnelles de ce composé dopé à l'indium par l'intermédiaire de calculs DFT (GGA). Ils ont dans un premier temps optimisé des mailles à 41 atomes à une concentration de dopants de $3/8^{\text{ème}}$ environ puis ont réalisé des dynamiques moléculaires à 300 K. Les hydrogènes ont été modélisés à plusieurs endroits dans ce matériaux, entre dopants, entre Zr, à proximité d'une lacune et les auteurs mettent en évidence pour ce matériau une relation entre environnement du proton et ses fréquences de vibration : le grand nombre d'environnements possibles expliquerait la large bande attribuable au proton qui est observé en IR. Par ailleurs les auteurs indiquent qu'il y a une relation entre la fréquence d'élongation et les fréquences de rotation, si l'une augmente les autres diminuent, et *vice versa*. La même année [13], ils publient un nouvel article toujours sur BaZrO_3 dopé indium avec des mailles à 41 atomes et une concentration de dopants de $1/8^{\text{ème}}$, sur lequel ils étudient la diffusion par Monte Carlo Cinétique. Ils déterminent tout d'abord les profils énergétiques du proton dans les plans [001] et [010] (figure 1.10 et 1.11) et en déduisent les géométries stables du proton : à proximité des oxygènes et dans des plans [001], [010] ou [100]. Pour la suite de l'étude, les fréquences de vibration du proton ainsi que les énergies d'activations d'un saut et d'une rotation sont déterminées à proximité du dopant. Les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur, à 0,18 eV, plus éloigné du dopant l'énergie d'activation du saut du proton est de 0,23 eV. En prenant en compte les données dynamiques et ces énergies d'activation, les auteurs constatent que le coefficient de diffusion du proton diminue d'un ordre de grandeur, ils attribuent cet effet

au durcissement de la liaison hydroxyle lorsque le proton est à proximité du dopant. Ils en concluent que le dopant agit comme un piège à proton.

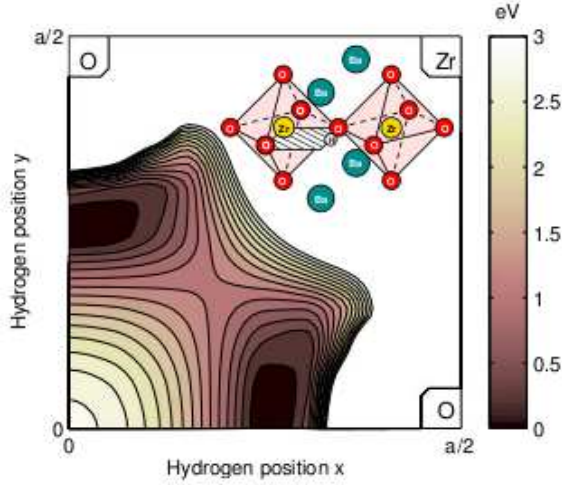


Fig. 1.10 Profil énergétique du proton dans le plan [001]. (La structure BaZrO₃ est rigide) [13]

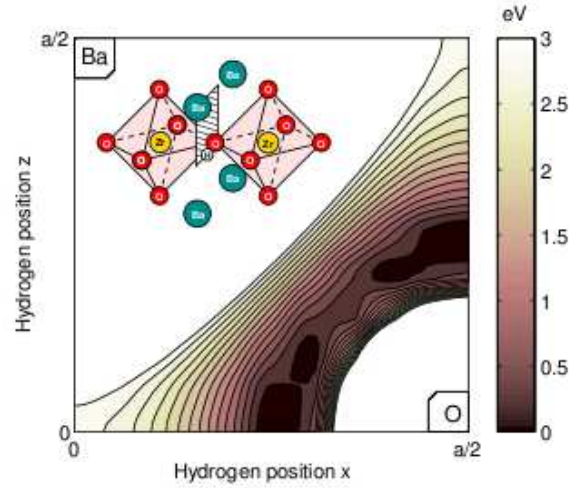


Fig. 1.11 Profil énergétique du proton dans le plan [010]. (La structure BaZrO₃ est rigide) [13]

En 2006 [89], les mêmes auteurs présentent une étude détaillée du matériau BaZrO₃ lacunaire et dopé par divers éléments. Ils présentent les résultats de calculs DFT effectués sur des supercellules $2 \times 2 \times 2$ ou des supercellules $3 \times 3 \times 3$. Ils introduisent le calcul de l'énergie de formation de défauts, déterminent les potentiels chimiques les plus pertinents encadrant les réactions et déterminent l'évolution de la concentration de lacunes en fonction de la température par l'intermédiaire de l'énergie Gibbs, en prenant en compte l'entropie vibrationnelle. Les principaux résultats de cette étude sont la mise en évidence que les dopants s'insèrent préférentiellement sur le site B de la pérovskite et qu'ils ont tendance à se repousser dans la structure hôte, et ce, d'autant plus que le rayon des dopants est élevé. Par ailleurs, les interactions dopants lacune d'oxygène sont prévues stabilisantes. Enfin, les auteurs précisent que l'énergie de formation des lacunes, même à proximité des dopants est trop haute pour permettre leur existence à basse température. C'est pourquoi ils ont modélisé l'énergie de Gibbs à haute température et ont déterminé que les lacunes devenaient stables à haute température uniquement. À basse température, la compensation de charges accompagnant l'introduction de dopants dans la structure se ferait donc par l'apparition de trous dans la bande de valence. Ces résultats sont validés par des sources concordantes provenant tant d'études expérimentales que théoriques [59] sur d'autres matériaux. Des mesures thermogravimétriques indiquent, en effet, des prises de masse en atmosphère sèche, qui sont interprétées par l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la structure [14, 66]. L'aspect cinétique de la réaction est discuté : à basse température l'incorporation des oxygène est favorisée, mais il est cinétiquement probable que cette réaction ne se produise qu'en surface. Quelques mois plus tard [11], les auteurs publient un article sur l'hydratation de ce même matériau dopé par les mêmes dopants. Ils analysent l'énergie de formation de défauts protoniques chargés +1, 0 et -1 au sein des structures pures ou dopées et concluent à la stabilité plus importante du proton dans des conditions acceptrices. Ils analysent aussi la probabilité d'occupation de deux sites B adjacents par des dopants et déterminent que cette probabilité évolue en fonction de la taille du dopant : grande pour des petits dopants, petite pour des gros dopants. Par la suite, ils déterminent des énergies d'hydratation dans le matériau pur et dans le matériau dopé. Ces énergies d'hydratation sont déterminées en plaçant les défauts

le plus proche possible du dopant. Les énergies d'hydratation déterminées sont de -0,79, -0,86, -0,89, -0,57, -0,60, -0,51 et -0,29 eV, respectivement pour le matériau intrinsèque et dopé : Ga, Sc, In, Y, Gd et Nd. La prise en compte des interactions dopant-lacunes qui stabilisent beaucoup l'état lacunaire initial semble éloigner les données théoriques des données expérimentales, même si selon les auteurs, ce modèle rend bien compte des évolutions de l'énergie d'hydratation déterminée expérimentalement : $\text{Sc} < \text{Y} < \text{In} < \text{Gd}$.

En 2007 [12], les auteurs étudient les propriétés de mobilité des protons en se plaçant dans la théorie de l'état de transition. Ils déterminent les préfacteurs en se basant sur la méthode de Vineyard et les énergies d'activation de saut et de rotation dans des conditions loin et proche du dopant (figure 1.12).

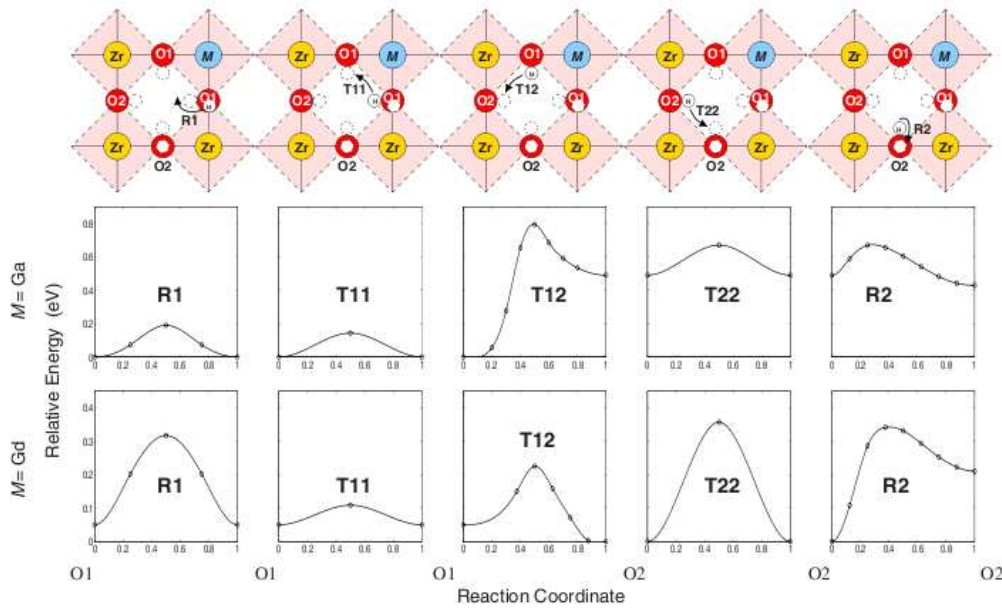


Fig. 1.12 Sauts et rotations dans la structure BaZrO_3 , à proximité des dopants Ga et Gd, ainsi que les profils énergétiques associés à ces déplacements. [12]

L'analyse des charges et de la structure leur permet d'arriver à la conclusion que les petits et les gros dopants permettent la formation de liaisons hydrogène qui stabilisent le proton sur les oxygènes premiers et seconds voisins du dopant. Le "complexe" ainsi formé étant de nature à se comporter comme le piège à proton décrit par Hempelmann [45] à la différence que ce piège est moins localisé et moins simple que prévu. De manière générale, loin du dopant, c.-à-d., au delà de sa "sphère d'influence", les énergies d'activations sont inférieures aux données expérimentales, la proximité au dopant augmentant les énergies d'activation, il doit donc être considéré comme un piège. L'yttrium, dopant de taille intermédiaire, ne stabilise pas davantage le proton sur les oxygènes en premier voisin que sur les oxygènes en deuxième voisin ce qui serait de nature à en faire le dopant idéal. Ceci est corroboré par les données expérimentales. Les auteurs ont réalisé ces calculs pour différentes concentrations de dopants et la comparaison avec les données expérimentales permet d'arriver à la conclusion que le préfacteur diminue quand la concentration de dopant augmente, tandis que l'énergie d'activation aurait tendance à augmenter. Très peu de temps après [90], les auteurs publient un nouvel article traitant de l'influence des effets quantiques dans la mobilité du proton, étude limitée à BaZrO_3 pur. Les énergies d'activation et les fréquences d'attaques sont déterminées suivant plusieurs modèles. D'abord, en se plaçant dans la théorie de l'état de transition et en utilisant le modèle de Vineyard. Ensuite, ils modifient les précédentes

expressions en incluant l'énergie vibrationnelle de point zéro dans le calcul des deux quantités, ce faisant, ils introduisent une dépendance en température de la fréquence d'attaque. Et enfin, ils utilisent le modèle de Flynn-Stoneham permet de prendre en compte l'effet tunnel dans le déplacement du proton. Les conclusions de cette étude sont les suivantes : tout d'abord, dans tous les cas, l'énergie d'activation reste basse comparée aux données expérimentales, les auteurs imputent cet effet au fait que l'effet piège des dopants n'est ici pas pris en compte, néanmoins, ils incriminent également l'utilisation de la GGA connue pour sous-estimer les énergies d'activation des protons. La prise en compte de l'énergie vibrationnelle de point zéro diminue le préfacteur ainsi que les énergies d'activation (pour le transfert : 0,22 eV \rightarrow 0,10 eV). L'effet tunnel activé thermiquement donne des résultats très similaires au traitement classique de l'hydrogène avec une énergie de coïncidence de 0,19 eV. Ce qui amène les auteurs à la conclusion qu'il sera difficile de distinguer expérimentalement lequel des deux mécanismes (classique ou effet tunnel activé thermiquement) est responsable du déplacement du proton, néanmoins à la suite de ces travaux il devient clair que même à la température de fonctionnement d'une pile à combustible le déplacement du proton au sein de la structure n'est pas un phénomène purement classique, mais très quantique, la température de fonctionnement d'un matériau conducteur protonique restant très inférieure à la température de Debye ($>$ à 5000 K).

En 2008 [10], les auteurs semblent s'attacher à l'étude DFT (GGA) d'un matériau plus complexe structuralement parlant, puisqu'il s'agit de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de structure pyrochlore. Au sein d'une telle structure, le zirconium se trouve au centre d'octaèdre d'oxygène connectés les uns aux autres par leurs sommets tandis que le Lanthane forme un réseau avec l'oxygène interpénétrant cette première structure. Mais de fait, le nombre de sites non-équivalents pour le proton devient plus important, c'est pourquoi la structure pure a d'abord été étudiée par l'intermédiaire de dynamiques moléculaires qui a permis aux auteurs de déterminer des positions stables du proton, même si par la suite ils en ont considéré d'autres. Ensuite, ils déterminent les positions correspondant au chemin de diffusion de plus basse énergie (le plus favorable) au sein du matériau (figure 1.13).

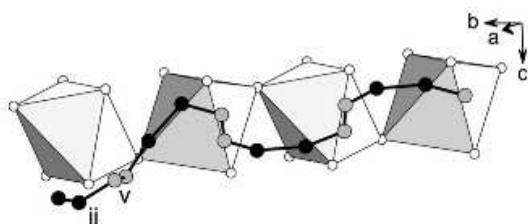


Fig. 1.13 Chemin de diffusion du proton le plus favorable au sein du matériau $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. [10]

Ils ont alors étudié l'énergie d'interaction dopant-proton de ces positions particulières pour une série de dopants divalents placés successivement sur les sites A et B. Certaines énergies d'interactions élevées leur ont permis d'écarter certains dopants (Ba et Mg), tandis que les auteurs estiment que les dopants Sr et Ca pourraient être favorables au déplacement du proton dans ce matériau. Dans le cas du dopage au calcium, l'énergie d'activation du déplacement du proton

est estimée à 0,50 eV alors qu'elle est de 0,64 eV expérimentalement.

Enfin, toujours en 2008 [100], les auteurs publient le traitement de l'intégrale de chemin de diffusion du proton dans BaZrO_3 . Ceci a été réalisé par le biais des calculs DFT et de la dynamique moléculaire intégrant le traitement d'intégrales de chemin (PIMD). Les calculs sont effectués sur la maille élémentaire de 5 atomes contenant un hydrogène. Ils introduisent une coordonnée de réaction ξ centrée sur la position de col et allant vers les positions stables, à la fois pour la rotation et le saut du proton. À des températures allant de 100 à 600 K, ils déterminent la distribution des chemins quantiques en fonction de cette coordonnée (figure 1.14), ainsi que l'énergie libre associée à ces chemins (figure 1.15). Cela leur permet de mettre en évidence les effets tunnel qui ont lieu à basse température, tant pour la rotation que pour

le saut. Par la suite, ils déterminent le potentiel moyen le long du chemin quantique et classique et mettent en évidence une plus forte modification du potentiel moyen dans le cas du saut que de la rotation. Ils attribuent cet effet à la diminution puis à la disparition de la fréquence d'élongation lorsque le proton atteint la position de col, tandis que le mécanisme est différent et moins remarquable dans le cas de la rotation. À partir de ces informations, ils calculent le coefficient de diffusion de rotation et de saut en fonction de la température, suivant un traitement classique ou quantique. Il est remarquable que la prise en compte des effets quantiques augmentent considérablement le coefficient de diffusion à basse température, de plusieurs ordres de grandeurs comparés aux traitements classiques (figure 1.16). D'après ces calculs, il est aussi remarquable qu'à des températures inférieures à 600 K, c'est la rotation qui devient le mécanisme limitant de diffusion.

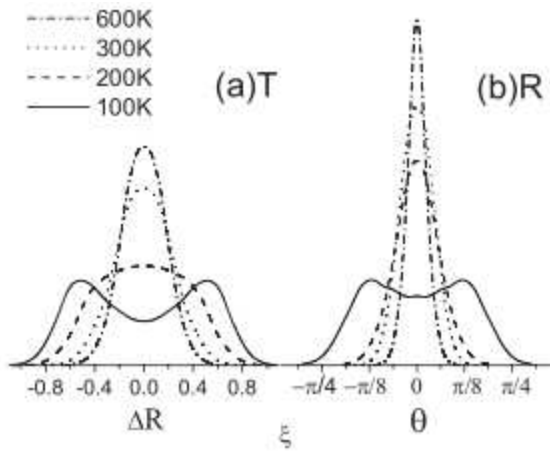


Fig. 1.14 Distribution des chemins quantiques (T : saut ; R : rotation). [100]

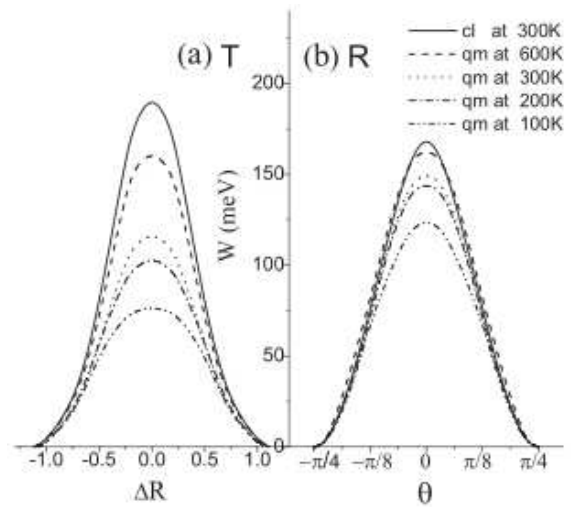


Fig. 1.15 Profil énergétique des chemins quantiques. [100]

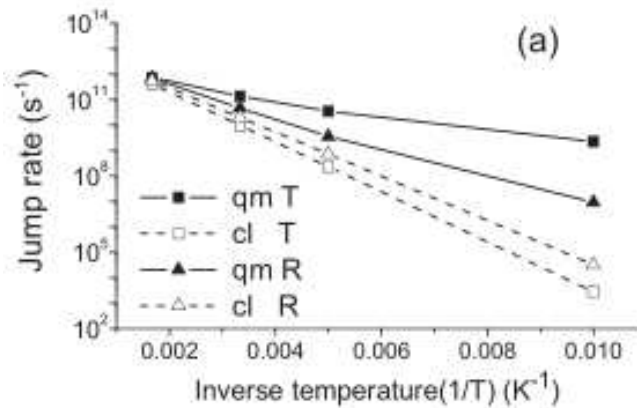


Fig. 1.16 Évolution des taux de sauts (carrés) et de rotations (triangles) du proton en fonction de $1/T$ (K^{-1}). Les symboles pleins correspondent aux données obtenues par traitement quantique, tandis que les vides correspondent aux données obtenues par traitement classique. [100]

1.5.2 Généralités

Notre étude a été entreprise par le biais des calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [53], outil puissant qui permet, dans le cas de systèmes de taille modeste, de détailler des mécanismes élémentaires à l'échelle atomique. La compréhension à cette échelle des mécanismes et des interactions entre dopant et défauts est cruciale car elle permettra à terme la sélection appropriée de matériaux et de dopants. De plus, ce moyen d'investigation est le seul qui donne accès à de l'information à cette échelle, moyennant bien sûr, un certain nombre d'hypothèses et d'approximations que l'on développera par la suite.

Tous les calculs DFT présentés ont été menés en utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) dans la forme développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [76] afin de modéliser l'énergie d'Échange et de Corrélation. Cette approximation est connue pour générer des résultats plus précis en termes d'énergies, à la différence de l'approximation de la densité locale (LDA). À noter toutefois qu'en GGA les énergies d'activation peuvent être sous-estimées bien que ce point reste encore débattu [90]. Par ailleurs, certaines études ont montré qu'elle donnait des résultats plus proches des données expérimentales que la LDA, notamment en ce qui concerne les fréquences de vibration du proton [85].

Deux programmes de calculs ont été utilisés, ABINIT [41, 43] dans un premier temps et SIESTA [88] par la suite. Nous avons tout d'abord commencé l'étude du matériau BaSnO_3 avec des supercellules $2 \times 2 \times 2$ par le biais d'ABINIT et nous avons obtenus des résultats intéressants qui nous ont poussé à utiliser un autre code de calcul basé également sur la DFT pour les valider sur de plus grosses supercellules. Nous avons donc utilisé le logiciel SIESTA plus commode pour les systèmes de plus grosse dimension. Enfin nous l'avons également utilisé pour réaliser des calculs sur le matériau BaTiO_3 . La description des spécificités de ces codes de calculs sera présentée dans les parties correspondantes.

Dans les calculs *ab initio* il est commun de geler les électrons de cœur parce que ces derniers interviennent très peu dans les énergies de liaisons, ceci est réalisé par le biais de l'utilisation de pseudopotentiels. Cette pratique permet d'économiser le calcul d'un grand nombre d'états qui ne serait pas significatif pour le calcul de l'énergie d'une molécule ou d'un solide. Ne sont donc conservés que les électrons de valence et les électrons de semicœur pour les atomes métalliques. Ces pseudopotentiels sont de type Troullier-Martins [92] et ont été générés à l'aide du programme FHI98PP [31] pour ABINIT et du programme ATOM pour SIESTA puis testés via la comparaison entre les données expérimentales des oxydes binaires. La description des électrons de valence et de semicœur que nous avons considérée est présentée dans le tableau 1.1.

Bien que les mailles élémentaires aient également été calculées, les calculs avec des défauts ont tous été réalisés soit avec des supercellules de type $2 \times 2 \times 2$ (sc222) soit avec des supercellules de type $3 \times 3 \times 3$ (sc333) qui correspondent respectivement au doublement et au triplement de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace. Nous passons ainsi de la maille élémentaire asymétrique de type pérovskite contenant une formule unitaire à des mailles en contenant 8 (sc222) et 27 (sc333) ce qui correspond à des mailles contenant respectivement 40 et 135 atomes. L'incorporation des défauts (lacunes ou proton) fait varier ce nombre d'un élément, en plus ou en moins en fonction du défaut. Il faut remarquer que les Conditions Périodiques aux Limites (CPL) créent artificiellement un environnement autour des mailles en translatant ces dernières dans les trois directions de l'espace. Ceci a pour conséquence de générer une distribution périodique et ordonnée des dopants et des défauts au sein de la structure. Nous travaillons alors dans le cadre d'une distribution parfaitement homogène des dopants ce qui n'est pas une approximation malheureuse puisqu'il a été suggéré que ces derniers avaient tendance à se repousser dans le matériau [11], ils ont donc

Tab. 1.1 Électrons de valence des éléments utilisés au cours des calculs (ABINIT et SIESTA)

Éléments	électrons de valence
Ba :	$5s^2 5p^6 6s^2$
Sn :	$(4d^{10}) 5s^2 5p^2$
Ti :	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
O :	$2s^2 2p^4$
Ga :	$3d^{10} 4s^2 4p^1$
In :	$4d^{10} 5s^2 5p^1$
Y :	$4s^2 4p^6 5s^2 4d^1$
Gd :	$5s^2 5p^6 4f^7 5d^1 6s^2$
Sm :	$5s^2 5p^6 6s^2 4f^6$
La :	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

naturellement tendance à se distribuer de manière homogène dans la structure. Sauf dans un cas qui sera explicitement précisé ultérieurement, tous les calculs ont été réalisés en substituant un étain par un dopant, ce qui fait, en accord avec les (CPL) que nous avons travaillé à des concentrations de dopants respectives de $1/8$ soit 12,5% pour les sc222 et de $1/27$ soit environ 3,7% pour les sc333. Le graphique 1.17 présente quelques exemples de supercellules défectueuses, et résume les différents calculs qui ont été menés par les codes.

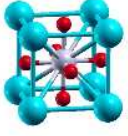
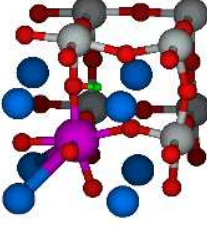
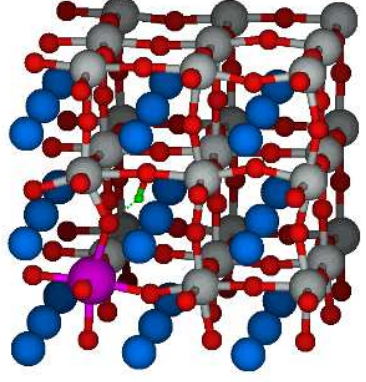
			
	Maille élémentaire	Supercellule 2x2x2	Supercellule 3x3x3
ABINIT :	BSO	BSO: ΔE_h , $D_{(T)}$	/
SIESTA :	BSO / BTO	BSO / BTO: ΔE_h	BSO: ΔE_h

Fig. 1.17 Exemple de supercellules. De gauche à droite, la maille élémentaire (non asymétrique), la supercellule $2 \times 2 \times 2$ puis la supercellule $3 \times 3 \times 3$, en dessous est précisé quels calculs ont été effectués avec ABINIT et SIESTA, ΔE_h signifie que les énergies d'hydratation ont été déterminées, $D_{(T)}$ indique que des paramètres nécessaires au calcul de la mobilité ont été déterminés (E_a , ν).

1.5.3 ABINIT

Le code de calcul ABINIT [41,43] décompose les parties périodiques des fonctions d'onde de Kohn et Sham sur une base d'ondes planes. Cette spécificité implique l'utilisation d'une énergie de coupure (cutoff) qui permet de prendre en compte un certain nombre d'ondes planes par points K de la première zone de Brillouin. Il faut également mailler la première zone de Brillouin avec une grille de points K ce qui est fait par l'intermédiaire des grilles de type Monkhorst-Pack [68]. Afin de déterminer les meilleurs paramètres possible, ces deux points ont été étudiés : les graphiques figure 1.18 montrent l'évolution de l'énergie de la maille élémentaire de BaSnO_3 (5 atomes) en fonction de la grille de points K et de l'énergie de coupure. On observe clairement que l'on ne gagne pas en précision avec une grille de points K supérieure à $4 \times 4 \times 4$ et avec une énergie de cutoff supérieure à 30 Ha. Nous avons donc utilisé ces paramètres pour les calculs.

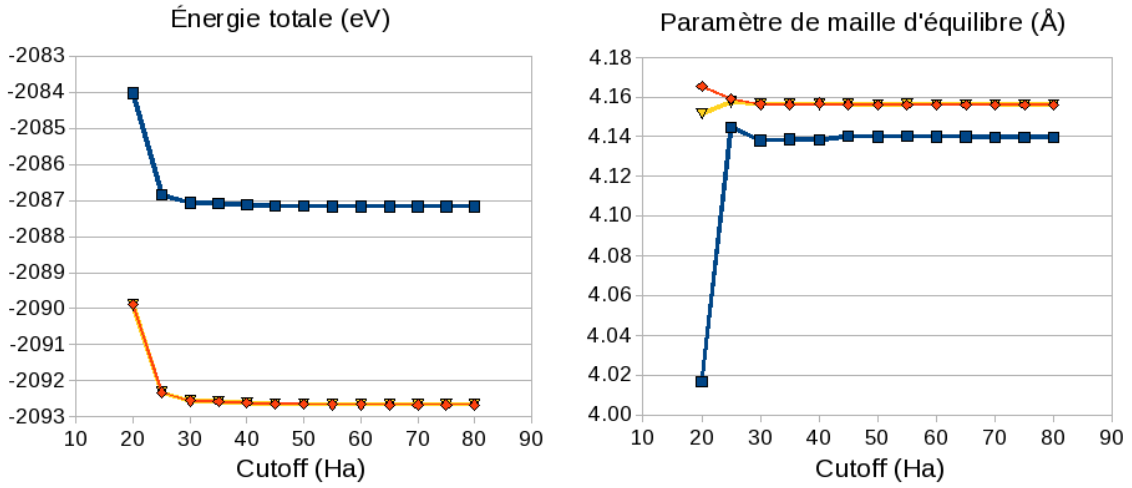


Fig. 1.18 Variations des énergies (eV) et des paramètres de mailles (Å) de BaSnO_3 optimisé, en fonction de l'énergie de coupure (Ha) (graphiques de gauche et de droite respectivement). En bleu, test réalisé au point Γ (point K $1 \times 1 \times 1$), en rouge il s'agit des données obtenues avec la grille de points K $4 \times 4 \times 4$, et en jaune les données pour la grille $6 \times 6 \times 6$.

Les optimisations de géométrie sont réalisées par l'intermédiaire de l'algorithme de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) et ont par conséquent toutes été menées avec une grille de points K équivalente à un maillage $4 \times 4 \times 4$ de la zone de Brillouin de la maille élémentaire de BaSnO_3 , c'est à dire qu'un maillage $2 \times 2 \times 2$ a été choisi pour une sc222 ($2\pi/a'$; $a' = 2a$). De la même façon l'énergie de coupure a été fixée à 30 Hartree. Dans un premier temps, une optimisation de géométrie a été menée sur la maille élémentaire du composé pur afin d'obtenir le paramètre de maille théorique de la structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) et les positions atomiques à l'état fondamental. Cela fait, ces mailles ont été doublées, et les défauts ont été incorporés dans ces nouvelles cellules d'environ 40 atomes, selon le ou les défauts. Les positions atomiques de ces nouvelles structures ont également été optimisées mais pas le paramètre de maille qui a été conservé équivalent à celui du composé pur. C'est l'énergie de l'état fondamental de ces structures que nous avons utilisée pour calculer les énergies d'interaction, d'hydratation et d'activation.

L'étude dynamique des systèmes n'a été entreprise qu'avec ABINIT. Une telle étude requière deux aspects : la détermination de l'énergie d'activation, et les calculs de fréquence propre de vibration du système. Le calcul des énergies d'activation est rendu plus facile avec ABINIT puisque le code tient compte des symétries, il est donc aisé d'obtenir les éner-

Tab. 1.2 Les orbitales de valence considérées, les bases utilisées et les orbitales de calculs résultantes utilisées pour les calculs avec le logiciel SIESTA.

Éléments	orbitales de valence	Bases utilisées	orbitales de calculs
Ba :	$5s^2 6s^2 5p^6 6p^0 5d^0$	SZ DZ SZ SZ SZ	$5s^2 6(s,s')^2 5p^6 6p^0 5d^0$
Sn :	$5s^2 5p^2 4d^{10}$	DZ DZP DZ	$5(s,s')^2 5(p,p',d)^2 4(d,d')^{10}$
Ti :	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 4p^0$	SZ SZ TZP TZ SZ	$3s 3p 4(s,s',s'') 3(d,d',d'',f) 4p$
O :	$2s^2 2p^4$	DZ DZP	$2(s,s')^2 2(p,p',d)^4$
Ga :	$4s^2 4p^1 3d^{10}$	SZ DZP DZ	$4s^2 4(p,p',d)^1 3(d,d')^{10}$
In :	$5s^2 5p^1 4d^{10}$	SZ DZP DZ	$5s^2 5(p,p',d)^1 4(d,d')^{10}$
Y :	$4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 5p^0$	SZ SZ DZP DZ SZ	$4s^2 4p^2 4(d,d',f)^1 5(s,s')^2 5p^0$
La :	$5s^2 5p^6 5d^1 2 6s^2 6p^0$	SZ SZ DZP DZ SZ	$5s^2 5p^6 5(d,d',f)^1 6(s,s')^2 6p^0$

gies d'activation de tous les sauts symétriques. En effet, une opération de symétrie (plan miroir par exemple) permet de maintenir le proton en position de col tout au long de l'optimisation. *A contrario*, les sauts asymétriques nécessitent toujours plus de calculs puisqu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs optimisations de géométries sous contraintes (distances fixées) et que l'énergie de col asymétrique ne peut être obtenue que par l'extrapolation des énergies obtenues. Ensuite, il faut faire un calcul de fréquence propre pour obtenir les fréquences de vibrations du proton, avec ABINIT ceci se fait par l'intermédiaire de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Perturbative (DFPT) [40,42]. Avec ABINIT il est possible de réaliser des calculs de fréquence partiels, c'est à dire, dans lesquels seul le déplacement de certains atomes est envisagé. Cette approximation ne modifie pas beaucoup les fréquences de vibration du proton. C'est ce que nous avons fait pour les calculs de fréquence, avec les hydrogènes en position stable et avec les hydrogènes en position de col : seul le déplacement de l'hydrogène a été permis.

Par le biais d'ABINIT, seul le composé BaSnO_3 dans une supercellule $2 \times 2 \times 2$ a été étudié, les dopants testés sont les suivants : Ga, In, Y, Gd, Sm et La, en présence, ou non d'une lacune d'oxygène ou du proton. L'étude des positions stables des défauts dans le matériau a été exhaustive tandis que nous avons dû nous restreindre à considérer les positions de col symétriques du proton.

1.5.4 SIESTA

À la différence d'ABINIT, SIESTA [88] fonctionne avec une base d'orbitales atomiques numériques [2, 4, 50], elles sont la solution numérique de l'hamiltonien de Kohn et Sham obtenue sur l'atome isolé.

En plus des pseudopotentiels il faut fournir une base d'orbitales atomiques au code. Ainsi, pour obtenir de bon résultats on va considérer une base consistant en les orbitales de valence (simple zêta, SZ), mais on va également doubler ou détrippler certaines orbitales de cette base, c'est ce que l'on appelle respectivement les bases double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ). Il est également possible et même recommandé de considérer des orbitales de polarisation (P) ou des orbitales diffuses (D) pour améliorer le résultat. Concrètement, cela signifie qu'au lieu d'une orbitale 2s en simple zêta, nous aurons deux orbitales en double zêta : 2s et 2s', tandis que nous en aurons trois en triple zêta : 2s, 2s' et 2s''. Le tableau 1.2 récapitule les bases que nous avons utilisées pour décrire les orbitales atomiques de valence des différents éléments impliqués dans nos calculs.

Les bases décrites, il faut avec SIESTA comme avec ABINIT mailler l'espace réciproque avec une grille de points K. Ceci est réalisé grâce à la méthode de Monkhorst-Pack qui détermine des points particuliers de la première zone de Brillouin [68]. De manière analogue à ABINIT, il faut spécifier la finesse de la grille utilisée dans l'espace réel, ce qui est réalisé à partir d'une énergie de coupure. Ces paramètres ont donc également été testés, les graphiques 1.19 présentent les résultats que nous avons obtenus. Assez clairement, le meilleur compromis en termes de temps de calcul et d'efficacité est obtenu pour une énergie de coupure de 200 Rydberg et une grille de points K $4 \times 4 \times 4$ pour la maille à 5 atomes. Nous avons donc utilisé ces paramètres.

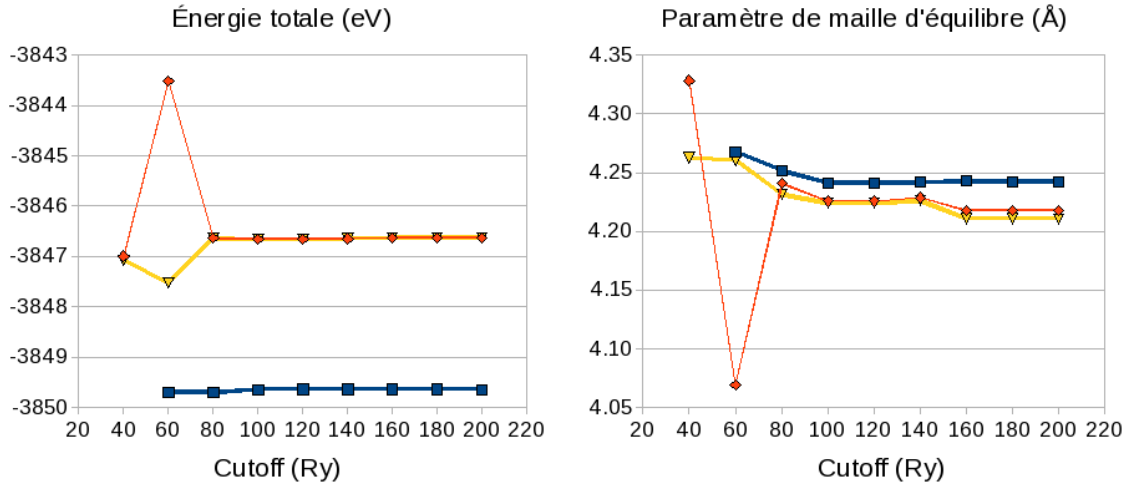


Fig. 1.19 Variations des énergies (eV) et des paramètres de mailles (Å) de BaSnO_3 optimisé, en fonction de l'énergie de coupure (Ry) (graphiques de gauche et de droite respectivement). En bleu, test réalisé au point Γ (point K $1 \times 1 \times 1$), en rouge il s'agit des données obtenues avec la grille de points K $4 \times 4 \times 4$, et en jaune les données pour la grille $6 \times 6 \times 6$.

Avec SIESTA les optimisations de géométrie sont faisables par le biais de différents algorithmes, dont celui de Broyden, mais nous avons utilisé la méthode du gradient conjugué. Une grille de points K équivalente à celle de la maille élémentaire a été utilisée pour les supercellules $2 \times 2 \times 2$ tandis qu'ils ont été limités au point Γ uniquement pour les supercellules $3 \times 3 \times 3$ et nous avons conservé l'énergie de coupure dont nous avons parlé plus haut. De la même manière que précédemment, les paramètres de mailles des supercellules ont été obtenus en multipliant les paramètres de maille de la maille élémentaire et ces paramètres ont ensuite été fixés : seuls les positions atomiques étaient relaxées. Ces calculs ont été menés sur les composés BaSnO_3 avec des supercellules de type sc222 et sc333 et sur des sc222 pour le composé BaTiO_3 . Les structures ont été dopées par les éléments Ga, In, Y et La. Les énergies déterminées n'ont servi qu'aux calculs d'énergie d'interaction dopant-lacune et dopant-proton et aux énergies d'interaction, l'étude dynamique n'ayant pas été entreprise avec ce programme.

Chapitre 2

Étude du matériau BaSnO_3 pur (par ABINIT)

2.1 Étude du matériaux relaxé ($P = 0 \text{ Pa}$ et $T = 0 \text{ K}$)

2.1.1 Introduction

Avant d'étudier le matériau BaSnO_3 dans divers états de dopage et de charges, il convient de l'étudier d'abord dans son état pur [106]. C'est ce que nous allons aborder dans cette partie. Ce matériau fait partie de la grande famille des matériaux pérovskites, dont le nom vient du premier matériau de structure pérovskite, CaTiO_3 , découvert par le minéralogiste russe L. A. Perowski en 1839. La formule générale de ces matériaux est $\text{A}^{+II}\text{B}^{+IV}\text{O}_3$, mais on trouve aussi $\text{A}^{+III}\text{B}^{+III}\text{O}_3$, $\text{A}^{+I}\text{B}^{+V}\text{O}_3$ et même une famille de matériau adoptant une structure pérovskite sans élément sur le site A : B^{+IV}O_3 (comme WO_3). Idéalement, la structure adoptée par ces matériaux est une structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Cette structure peut se décrire comme un réseau d'octaèdres d'oxygène partageant leurs sommets, au centre desquels est présent l'élément B. L'élément A occupant les espaces interaocatédrriques forme un réseau cubique. Mais l'abondance de matériaux adoptant une structure de type pérovskite masque une variété de structures et des propriétés qui en résultent très importante. En effet, il est fréquent que des distorsions ferroélectriques ou des antiferrodistorsions viennent modifier la structure idéale. Il existe des moyens empiriques, basés sur les rayons ioniques des atomes constituant la pérovskite, qui permettent de déterminer leur stabilité [61] ou leur tendance à adopter une structure distordue. Le moyen le plus utilisé est le facteur de Goldschmidt [38] : $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$. Il traduit l'occupation idéale de l'espace : proche de 1, ce facteur nous permet d'estimer que la structure du matériau sera cubique, du moins, dans les conditions de pression et de température ambiante. En s'éloignant de cette valeur, les risques de voir apparaître des instabilités augmentent.

Ainsi, les matériaux pérovskite de la famille des stannates ASnO_3 présentent des structures différentes en fonction de la taille du cation A. MgSnO_3 avec un facteur de tolérance de 0,78 n'existe tout simplement pas, par contre CaSnO_3 et SrSnO_3 avec des facteurs de tolérance respectifs de 0,93 et de 0,96 existent et ont des structures pérovskite déformées de type orthorhombique et de groupe d'espace $Pnmb$. Ces déformations correspondent à des antiferrodistorsions, liées à des rotations des octaèdres d'oxygène de type $a^+b^-b^-$ dans la notation de Glazer [37]. Le facteur de tolérance de BaSnO_3 est lui calculé à 1,02 et sa structure est donc *a priori* parfaitement cubique dans les conditions de pression et de température ambiante. Ces estimations ont été réalisés à partir des rayons ioniques de Shannon [82], dans le cas de BaSnO_3 : 1,61 Å pour le baryum, 0,69 Å pour l'étain et 1,40 Å pour l'oxygène (pris

en coordinence 6).

D'un point de vue bibliographique, BaSnO_3 est un matériau qui est resté peu étudié. À notre connaissance, seules quelques études expérimentales ou théoriques concernant les caractéristiques de ce matériau ont été menées. Des études théoriques, avec Singh *et al.* [87] ont étudié les matériaux type BaMO_3 , avec $M = \text{Sn, Sb, Pb}$ du point de vue d'une supraconductivité présumée, l'étude concluant à l'absence de supraconductivité de BaSnO_3 . En 2006, Borse *et al.* [15] étudient l'utilisation possible de BaSnO_3 dans le domaine des applications photoélectrochimiques, un domaine également en vogue dans le monde de l'hydrogène. Avec un gap déterminé expérimentalement à 3,4 eV, du même ordre de grandeur que celui des matériaux actuellement utilisés (TiO_2 , SrTiO_3 , ZnO , etc), BaSnO_3 , dopé au strontium sur le site du baryum, se situe parmi les bons matériaux pour ces applications. Enfin une récente étude expérimentale [63] répertorie un grand nombre d'informations sur ce matériau pur : coefficient de dilatation, capacité calorifique, température de Debye, etc.

En revanche, dopé par divers éléments, ses propriétés ont été beaucoup plus étudiées. Un grand nombre d'études sur ses propriétés de capteurs de gaz toxiques ont été publiées [20, 48, 60, 65, 75, 78, 84, 91]. Des propriétés de luminescence ont aussi été mises en évidence [62, 67], ainsi que récemment des propriétés photoélectrochimiques [99]. Enfin, l'étude des propriétés d'hydratation, au travers de dopages à l'indium [81] et l'yttrium [69] a permis de déterminer de hautes valeurs d'énergie d'hydratation (-0,76 eV et -1,00 eV) laissant entrevoir une bonne conduction protonique du matériau. C'est d'ailleurs au regard de ces informations que nous avons choisi d'étudier ce matériau.

2.1.2 Détails et résultats des calculs DFT

Structure et propriétés mécaniques

La modélisation de BaSnO_3 a été réalisée en considérant la structure cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Des calculs d'optimisation de géométrie, relaxant le paramètre de maille, avec et sans traitement explicite des électrons de semicœur pour l'étain ont été effectués. Les données structurales obtenues sont disponibles tableau 2.1. Le paramètre de maille théorique a été trouvé à 4,156 Ångström, ce qui est une surestimation de 1% du paramètre de maille expérimental (4,116 à température ambiante), une surestimation attendue en GGA. La prise en compte des électrons de semicœur induit une augmentation du paramètre de maille calculé. Des calculs ont aussi été menés sur les oxydes binaires BaO et SnO_2 afin de vérifier la transférabilité des pseudopotentiels. De manière générale, l'accord entre les données calculées et les données expérimentales est bon, ce qui laisse envisager que nos pseudopotentiels modéliseront correctement les systèmes défectueux. Les calculs ont été poursuivis sans le traitement explicite des électrons 4d dans le pseudopotentiel de l'étain.

Le module de Young (E), le coefficient de poisson (ν) ainsi que le module de cisaillement (G) ont été déterminés en contraignant le paramètre de maille suivant z à différentes valeurs. Les positions atomiques ainsi que les autres paramètres de maille étant par la suite optimisés. La réponse à la déformation imposée suivant z (ϵ_{zz}) est l'apparition d'une contrainte dans cette direction (σ_{zz}), ainsi que des déformations suivant les autres directions x et y (ϵ_{xx} et ϵ_{yy}). Les contraintes, après relaxation sont nulles dans les directions x et y . Ceci est illustré figure 2.1. Dans le domaine élastique, les propriétés mécaniques peuvent être déterminées comme suit :

$$E = \frac{\sigma_{zz}}{\epsilon_{zz}} \quad \nu = -\epsilon_{xx}/\epsilon_{zz} \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Tab. 2.1 Données structurales des composés BaO , SnO_2 et BaSnO_3 . Les calculs effectués sur BaSnO_3 ont été réalisés sur la maille cubique, dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Sn1 et Sn2 correspondent à des pseudopotentiels différents de l'étain : le premier ne prend pas en compte d'électrons de semi-cœur tandis que le second prend en compte les orbitales 4d.

Matériaux	Structure	a (Å)	c (Å)	Paramètre interne	Méthode
BaO	NaCl	5,586			GGA-PBE
		5,52			exp
SnO ₂	Rutile	4,794	3,207	0,3065	GGA-PBE
		4,737	3,188	0,307	exp
BaSnO ₃	Pérovskite	4,156			GGA-PBE : Sn1
		4,186			GGA-PBE : Sn2
		4,116			exp

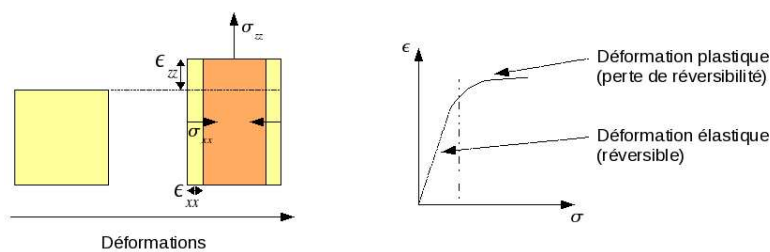


Fig. 2.1 Schématisation des déformations et des contraintes à gauche (une fois la structure relaxée $\sigma_{xx} = 0$) et graphique représentant la relation entre déformation et contrainte à droite

Ainsi, nous obtenons un module de Young de 207 GPa, ν à 0,233 et le module de cisaillement à 84 GPa. Les données expérimentales fournies par Maekawa *et al.* [63] sont respectivement de 244 GPa, 0,221 et de 100 GPa pour une densité du matériau de 95%. Nous avons donc un écart conséquent pour les modules de Young et de cisaillement ($\approx 17\%$). Ceci étant dit, il ne faut pas oublier que le calcul en raison de la périodicité, est réalisé sur un système cristallin sans défauts et dense à 100%. Or même si les techniques de synthèse modernes permettent d'obtenir des matériaux purs et de haute densité, il reste difficile d'évaluer l'impact du caractère polycristallin et légèrement poreux du matériau sur ces propriétés. En d'autres termes, expérimentalement, on ne mesure pas les propriétés mécaniques du matériau cristallin, mais les propriétés d'un matériau constitué d'une somme de cristallites de plus ou moins grande taille.

Structure électronique et charges statiques

La densité d'états est représentée figure 2.2, elle montre un gap caractéristique des isolants, de 1,4 eV. On retrouve ce gap sur la structure de bande électronique figure 2.3 représentée selon un chemin parcourant la zone de Brillouin (Γ , X, R, Γ et M). Il s'agit dans le cas de BaSnO_3 d'un gap indirect entre le haut de la bande de valence au point Γ et le bas de la bande de conduction au point R. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs précédemment déterminées par les calculs par Singh *et al.* 0,79 eV et 2,03 eV [87], et améliorent nettement les valeurs obtenues par Borse *et al.* (0,3 eV) [15]. Dans tous les cas ces valeurs sous-estiment la valeur expérimentale qui est de 3,4 eV : c'est un effet attendu de la DFT.

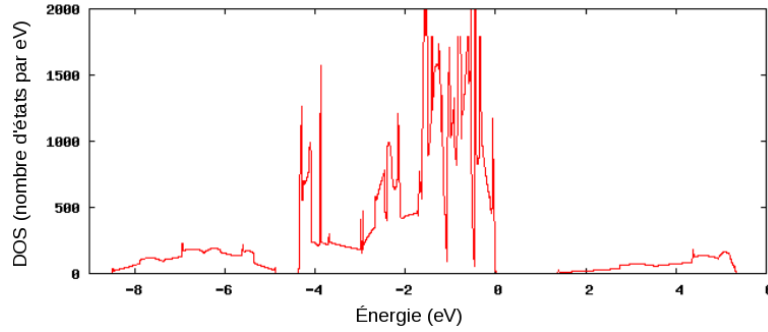


Fig. 2.2 Densité d'états de BaSnO_3 . Le niveau de Fermi a été ajusté à zéro.

Les charges formelles du matériau BaSnO_3 sont respectivement de +II pour le baryum, +IV pour l'étain et de -II pour l'oxygène. Si le matériau était idéalement ionique alors ces charges seraient effectivement portées par les atomes, mais il y a toujours un caractère ionocovalent plus ou moins marqué dans les liaisons interatomiques. Ainsi, les charges topologiques de Bader [5] (charges statiques, ou encore charges de Bader) ont été calculées. Elles sont obtenues en intégrant la densité électronique autour des atomes dans des volumes déterminés à partir d'une analyse topologique de la densité de charges. Ces charges sont répertoriées dans le tableau 2.2 et sont respectivement de +1,55 pour le baryum, +2,44 pour l'étain et de -1,33 pour l'oxygène. La charge du baryum est relativement proche de la charge formelle attendue, on peut donc raisonnablement estimer que la liaison Ba-O a un caractère ionique au sein de la structure. À l'opposé, l'étain a une charge très éloignée de la charge formelle, ce qui traduit un comportement ionocovalent. Les oxygènes, liés aux deux cations reflètent eux aussi un caractère ionocovalent (-1,33).

Charges effectives des atomes

Les charges effectives ($Z_{\alpha\beta}^{*(i)}$) des atomes ont également été calculées. À la différence des premières, ces charges reflètent la variation de la polarisation induite au cours d'un déplacement atomique ($\delta P_\alpha / \delta x_\beta^{(i)}$), elles forment donc un tenseur de rang 2. BaSnO_3 étant un matériau isotrope, les tenseurs correspondants aux atomes sont diagonaux dans le cas des atomes d'oxygène, et scalaires dans le cas des atomes en position de plus haute symétrie Sn et Ba. Les valeurs diagonales de ces tenseurs sont indiquées dans le tableau 2.2. Les charges effectives de Born permettent, comme les charges de Bader, d'obtenir des informations sur le caractère ionocovalent des liaisons. Dans les matériaux ionocovalents, elles peuvent atteindre des valeurs importantes. En effet, le déplacement des atomes induit des réarrangements électroniques liés à des modifications des recouvrements d'orbitales [102]. Ces réarrangements électroniques peuvent être très importants, comme dans le cas des matériaux ferroélectriques, et ils peuvent ainsi être à l'origine de charges effectives élevées. Le matériau BaTiO_3 ionocovalent, avec un caractère ionique marqué des liaisons Ti-O et une tendance à la ferroélectricité a été étudié par Ghosez *et al.* [33]. Les charges effectives calculées en LDA sont de 2,74 pour le baryum, 7,32 pour le titane, -2,14 et -5,78 pour l'oxygène. Les charges du titane et des oxygènes sont bien plus élevées que celles obtenues sur le matériau BaSnO_3 , par contre, elles sont étonnamment proches dans le cas des baryum. L'étain adopte donc un comportement différent du titane : il est moins ionique, ce qui confirme le caractère ionocovalent des liaisons Sn-O mis en évidence par les charges de Bader.

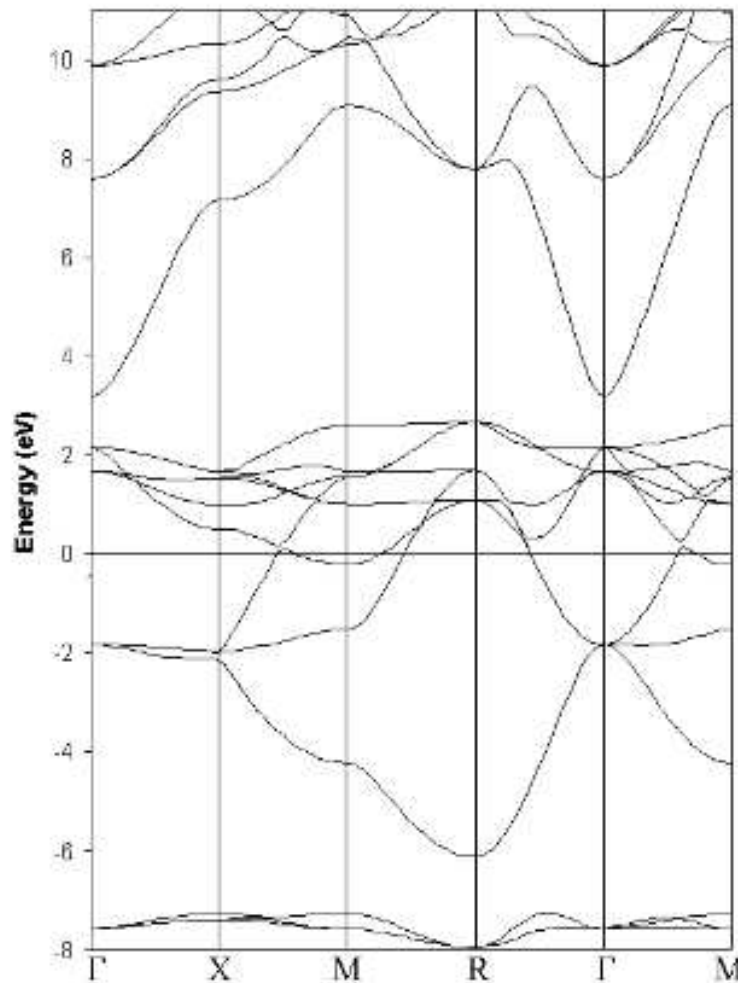


Fig. 2.3 Structure électronique de BaSnO_3 , suivant le chemin représentatif de la première zone de Brillouin pour les structures cubiques. Les énergies sont en eV.

Étude dynamique du système

L'étude dynamique du système a été entreprise au travers d'un calcul des modes propres de vibration effectué en LDA. Le calcul de phonons a été réalisé au paramètre de maille expérimental. En effet, certaines distorsions, ferroélectriques notamment, sont très sensibles à ce paramètre, et pour les déterminer, il convient de revenir au paramètre expérimental. La courbe de dispersion de phonons est représentée figure 2.5, et elle ne présente pas d'instabilité le long du chemin joignant les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Ceci indique que la structure cubique est la phase de plus basse énergie dans les conditions de calculs, c'est à dire à température nulle (la pression n'est pas rigoureusement nulle puisque nous avons utilisé le paramètre de maille expérimental). Ces données sont en bon accord avec les données expérimentales : le composé a été analysé par diffraction des rayons X et les pics ont été indexés dans le système cubique, de 10 à 800 K [106]. La figure 2.4 présente le diagramme de diffraction des Rayons X obtenu à 10 K, les pics ont été indexés sur une structure cubique de paramètre de maille $4,116 \text{ \AA}$. La phase stable du matériau BaSnO_3 est donc une phase cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ jusqu'à très basse température.

Cependant, une récente étude théorique remet en cause l'exactitude systématique des données structurales déterminées par le calcul dans le cas de BaZrO_3 . Ainsi, Bilić et Gale

Tab. 2.2 Charges des éléments dans la pérovskite idéale BaSnO_3 . Les calculs LDA donne des résultats similaires à 0,06 e près.

Éléments	Charges effectives			Charges de Bader	Charges formelles
	Z^*_{xx}	Z^*_{yy}	Z^*_{zz}		
Ba	2,73	2,73	2,73	1,55	+II
Sn	4,37	4,37	4,37	2,44	+IV
O ₁	-1,87	-1,87	-3,37	-1,33	-II
O ₂	-1,87	-3,37	-1,87	-1,33	-II
O ₃	-3,37	-1,87	-1,87	-1,33	-II

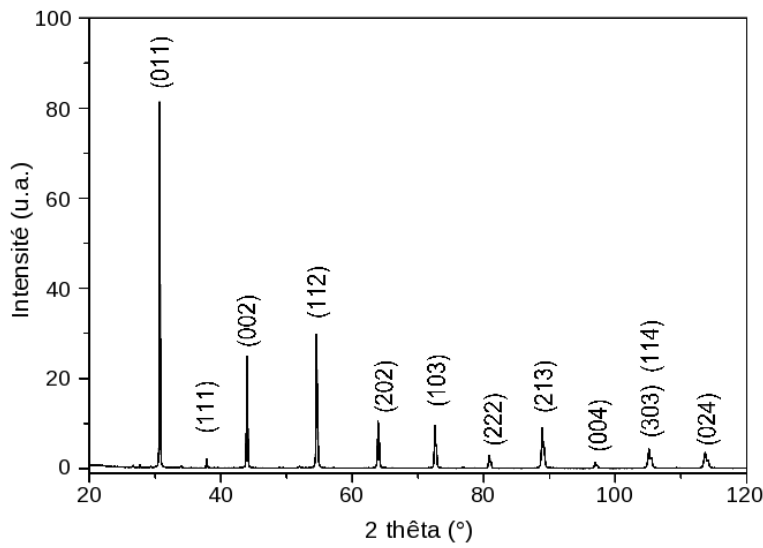


Fig. 2.4 Diagramme de diffraction des Rayons X réalisé à 10 K. Les pics ont été indexés sur une structure cubique de paramètre de maille de 4,116 Å.

ont réalisé une étude comparative de la pérovskite BaZrO_3 , basée sur la DFT [9]. Ils ont dans un premier temps réalisé un historique de l'ensemble des calculs qui ont été menés sur ce matériau, certains présentant des instabilités sur les courbes de dispersion de phonons, d'autres pas. La quasi totalité de ces études prédisaient une instabilité au point R, soit une antiferrodistorsion en antiphase. Pour élucider les différences qui existaient entre les différentes études, ils ont alors étudié ce matériau par l'intermédiaire de plusieurs codes de calculs différents, avec les fonctionnelles GGA et LDA, en incorporant plus ou moins d'électrons de semi-cœur aux pseudopotentiels utilisés. Ils ont réalisé les courbes de dispersions de phonon et ils ont également montré l'existence d'instabilités. Cependant, celles-ci variaient suivant les conditions de calcul. De manière générale, les auteurs attribuent les erreurs de calculs au fait d'incorporer les électrons de semi-cœurs $5s^2$ et $5p^6$ du baryum dans le pseudopotentiel alors qu'il faudrait les conserver en tant qu'électrons de valence. En procédant ainsi, ils prédisent une zone instable sur un chemin allant du point R au point M dans la première zone de Brillouin, ce qui correspond respectivement à des antiferrodistorsions en antiphase et en phase. Cela étant, la seule étude à basse température effectuée par diffraction de neutrons conclue en l'absence d'instabilités. [1]. Seuls quelques indices font suspecter un comportement singulier aux basses températures, en particulier l'augmentation des parties

réelles et imaginaires des constantes diélectriques à basse température (15 K) pour le matériau BaZrO_3 [1]. Afin d'apporter d'autres éléments de réponse, les auteurs suggèrent, à la fois de réaliser des calculs "tous-électrons" afin de tester la pertinence des pseudopotentiels utilisés, et de réaliser des études de diffraction de neutron à température ambiante dans le but d'étudier les instabilités dynamique de la phase cubique.

Dans le cas de notre étude, les électrons de semi-cœur $5s^2$ et $5p^6$ de baryum ont été conservés en tant qu'électrons de valence, mais il ne s'agit pas *a priori* d'une condition suffisante pour s'assurer de l'exactitude des résultats. Nous avons donc cherché à déterminer dans quelle mesure les pseudopotentiels sont susceptibles de modifier la structure de notre matériau, en particulier le pseudopotentiel de l'étain (les électrons de semi-cœur du baryum étant déjà considérés). Nous avons réalisé des calculs d'énergies de tilt d'octaèdres d'oxygène en antiphasse ($a^-a^0a^0$ en notation de Glazer) sur la structure par ailleurs gelée de BaSnO_3 . Nous avons étudié cette distorsion car elle est la plus stable dans la famille de matériaux ASnO_3 qui adopte une phase antiferrodistordue de type $b^+a^-a^-$. L'étude a été menée en utilisant les fonctionnelles GGA et LDA aux paramètres de maille théoriques obtenus, avec ou sans la présence d'électrons de semicœur pour l'étain. L'évolution des énergies obtenue est présentée figure ??, des données plus détaillées sont présentées en annexes. Le traitement explicite des électrons 4d de l'étain parmi les électrons de valence stabilise les antiferrodistorsions en antiphasse, leur absence stabilise la phase cubique, à la fois en GGA et en LDA. Cependant la stabilisation de ces antiferrodistorsions lors du traitement explicite des électrons 4d de Sn comme électrons de valence est en désaccord avec l'expérience [106]. Il est possible néanmoins que cet effet soit dû à l'approximation de pseudisation des orbitales 4d de l'étain par le schéma Troullier-Martins que nous utilisons. Pour trancher cette question, il faudrait, ou bien réaliser un calcul tous-electrons sur BaSnO_3 , ou bien réaliser un calcul dans le formalisme PAW, qui a le mérite d'affranchir le résultat de l'approximation de pseudisation des orbitales de valence.

La maille élémentaire de BaSnO_3 est composée de 5 atomes, ce qui dans un solide donne 15 modes de vibrations ($3N$). Mais BaSnO_3 , est parfaitement isotrope en structure cubique, ce qui implique qu'au point Γ , ces 15 modes de vibrations sont en fait triplement dégénérés. Ce qui signifie qu'au point Γ *a priori* seules 5 fréquences de vibrations sont différentes entre elles. Parmi ces modes, on trouve le mode acoustique, qui correspond à la translation en bloc des atomes dans une direction, ce dernier n'est pas optiquement actif et est ramené à une fréquence nulle (Acoustic Sum Rules). *A priori*, il reste donc 4 fréquences de vibrations caractéristiques du matériau. Les charges effective des modes (τ) sont définies ainsi :

$$Z_{\alpha}^{*(\tau)} = \sum_{i,\beta} \frac{Z_{\alpha\beta}^{*(i)} e_{\beta}^{(i,\tau)}}{\|e^{(\tau)}\|}, \quad (2.1)$$

dans laquelle $Z_{\alpha\beta}^{*(i)}$ est la charge effective de l'atome i et $e_{\beta}^{(i,\tau)}$ la composante (β) sur l'atome (i) du vecteur de déplacement propre associé au mode (τ), l'ensemble étant normalisé. Les fréquences propres des modes de vibration au point Γ ainsi que les charges effectives des modes sont indiquées dans le tableau 2.3 (les valeurs obtenues en GGA et en LDA sont indiquées). Comme on peut le constater, un des quatres modes restant (Γ_{25}) à une charge nulle : ce n'est pas un mode optiquement actif. Il nous reste donc trois modes actifs, leur fréquence de vibrations correspondent au domaine de l'infrarouge lointain. À partir de ces informations, il est possible de déterminer les constantes diélectriques caractéristiques du matériau : la constante diélectrique statique ϵ^S , qui correspond à la polarisation des électrons et des atomes (champ statique) est de 22,3 en GGA et en LDA. Tandis que la constante diélectrique

Tab. 2.3 Fréquence de vibration des modes propres (cm^{-1}) déterminés au point Γ et charges effectives correspondantes (e).

Mode	$\omega(\text{GGA})$	$\omega(\text{LDA})$	$Z^*(\text{GGA})$	$Z^*(\text{LDA})$
TO1	121,2	120,3	2,85	2,76
LO1	132,2	136,9	2,85	2,76
Γ_{25}	207,5	242,3	0,00	0,00
TO2	219,7	242,3	3,82	4,32
LO2	355,8	384,9	3,82	4,32
TO3	563,6	490,6	2,99	2,40
LO3	652,1	588,2	2,99	2,40

électronique ϵ^∞ qui correspond à la polarisation des électrons uniquement (champ oscillant rapidement) est de 4,9.

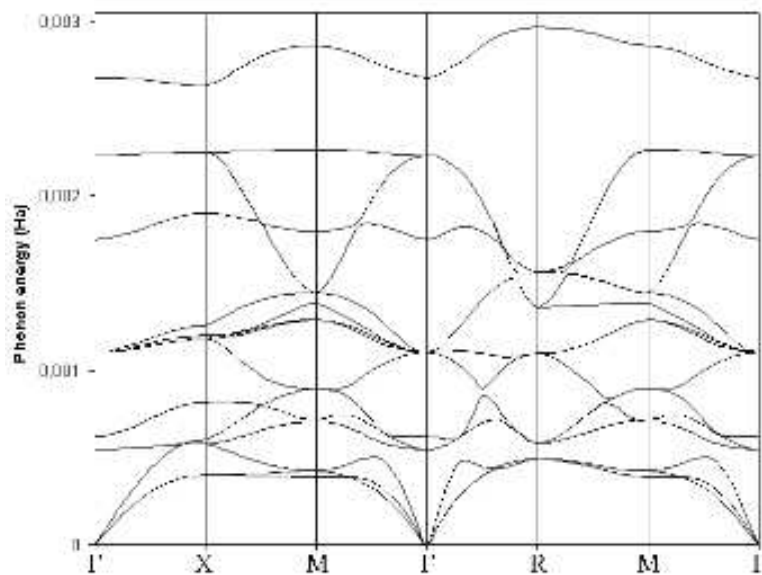


Fig. 2.5 Courbe de dispersion de phonons de BaSnO_3 obtenue en LDA, suivant un chemin représentatif de la première zone de Brillouin pour les structures cubiques. Les énergies des phonons sont en Ha.

2.2 Étude sous pression hydrostatique (P variable et $T = 0 \text{ K}$)

2.2.1 Introduction

Des études récentes se sont portées sur la stabilité des pérovskites cubiques sous hautes pressions, typiquement des domaines allant de quelques GPa à quelques centaines de GPa. En effet, il est connu qu'en augmentant la pression appliquée à des matériaux il est possible de faire disparaître certaines propriétés spontanées, telle la ferroélectricité [79]. L'explication de ce phénomène résiderait dans l'équilibre précaire entre les interactions à longue distance et les interactions à courte distance. À pression ambiante, les premières seraient à l'origine de la ferroélectricité, mais l'augmentation de la pression en diminuant les distances inter-

atomiques exacerberait les secondes, ce qui serait à l'origine de la disparition de la ferroélectricité. De récentes études réalisées sur des matériaux pérovskites ferroélectriques ont également mis en évidence ces phénomènes, mais de manière inattendue, elles ont aussi montré la réapparition de ces propriétés à plus haute pression encore [16, 54, 55]. Cependant, si la ferroélectricité réapparaît à haute pression, sa nature est différente. L'analyse des densités électronique sur le matériau PbTiO_3 conduit à décrire l'apparition de la ferroélectricité comme un moyen pour le matériau d'éviter le recouvrement coûteux en énergie entre les orbitales d de l'élément occupant le site B et les orbitales $2s$ de l'atome d'oxygène [55]. Plus général, Bousquet *et al.* précise que la distorsion trouve son origine dans le changement drastique des constantes de forces interatomiques impliquant les liaisons A-O et B-O [16] qui modifie la nature même du mode ferroélectrique (déplacements atomiques différents). Cette explication permet de généraliser l'effet à beaucoup de matériaux pérovskites, même à celles qui ne sont pas spontanément ferroélectriques et qui le deviennent à haute pression, ainsi : les pérovskites BaTiO_3 , BaZrO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ et WO_3 présentent toutes cet effet.

Comme on l'a vu plus haut, les pérovskites de types stannates présentent des structures différentes, CaSnO_3 et SrSnO_3 sont orthorhombiques tandis que BaSnO_3 semble cubique. Ceci est cohérent avec leur facteur de Goldschmidt respectif. Néanmoins, à notre connaissance aucun d'entre eux n'a été étudié sous pression, seul SnO_2 l'a été et il a été montré l'apparition d'une transition de phase ferroélastique sous pression. Nous avons donc cherché à déterminer si BaSnO_3 avait un comportement similaire à haute pression, c'est à dire si ce matériau pouvait acquérir une ferroélectricité sous pression [17]. L'étude de la ferroélectricité consiste à s'intéresser à la dynamique du matériau cubique au point Γ à différentes pressions, c'est à dire en faisant diminuer le paramètre de maille. À titre de comparaison, les mêmes calculs ont été effectués sur le matériau MgSiO_3 .

Les calculs de réponse linéaire ont été effectués avec une grille de points K un peu plus grande ($6 \times 6 \times 6$) sur les mailles élémentaires de BaSnO_3 et de MgSiO_3 (5 atomes) avec une structure cubique. À pression et température ambiante, le matériau MgSiO_3 ne présente pas de distorsions ferroélectriques car le matériau est plus stable avec des antiferrodistorsions (tilts d'oxygène). Le paramètre de maille a été progressivement diminué pour compresser les matériaux, jusque des valeurs très élevées de 600 GPa, ce qui est très haut et irréaliste d'un point de vue expérimental, mais ce qui nous permet de mettre en évidence des tendances. De plus, même si les calculs ont été poussés jusque de très haute pression, l'essentiel des phénomènes intéressants se déroulent à plus basse pression (entre 0 et 200 GPa), comme on va le montrer ci-après. À de telles pressions, il convient de faire attention à ce que les rayons de coupure des pseudopotentiels ne se recouvrent pas entre eux, ce qui est le cas (cf. annexes).

2.2.2 Analyse des modes de vibrations

À partir de ces calculs nous avons déterminé les fréquences propres de vibration ainsi que les charges effectives des modes de vibration au point Γ en fonction de la pression, ces informations sont représentées figure 2.6. Comme nous l'avons vu précédemment pour BaSnO_3 en phase cubique, seul trois modes sont actifs, c'est également le cas pour MgSiO_3 . Ces modes sont trois fois dégénérés et sont numérotés par ordre d'énergie croissant. Au paramètre de maille expérimental les modes sont stables pour le matériau BaSnO_3 mais le mode TO_1 est instable pour le matériau MgSiO_3 . Cette instabilité ferroélectrique ne se manifeste pas, car l'antiferrodistorsion est prépondérante à cette pression dans ce matériau. En augmentant la pression, on constate d'abord la disparition du mode instable dans le composé MgSiO_3 , ce qui est en accord avec les résultats mentionnés en introduction, à savoir

que dans un premier temps l'instabilité ferroélectrique disparaît avec l'augmentation de la pression. Ensuite, il faut atteindre une pression de l'ordre de 240 GPa pour que le mode de plus basse énergie (TO₁) de BaSnO_3 devienne instable. C'est à dire qu'au paramètre de maille correspondant, $\approx 3,5$ Å il existe une instabilité de type ferroélectrique dans la phase cubique. Si on continue à augmenter la pression, on constate que les modes évoluent lentement et conservent leur stabilité ou leur instabilité.

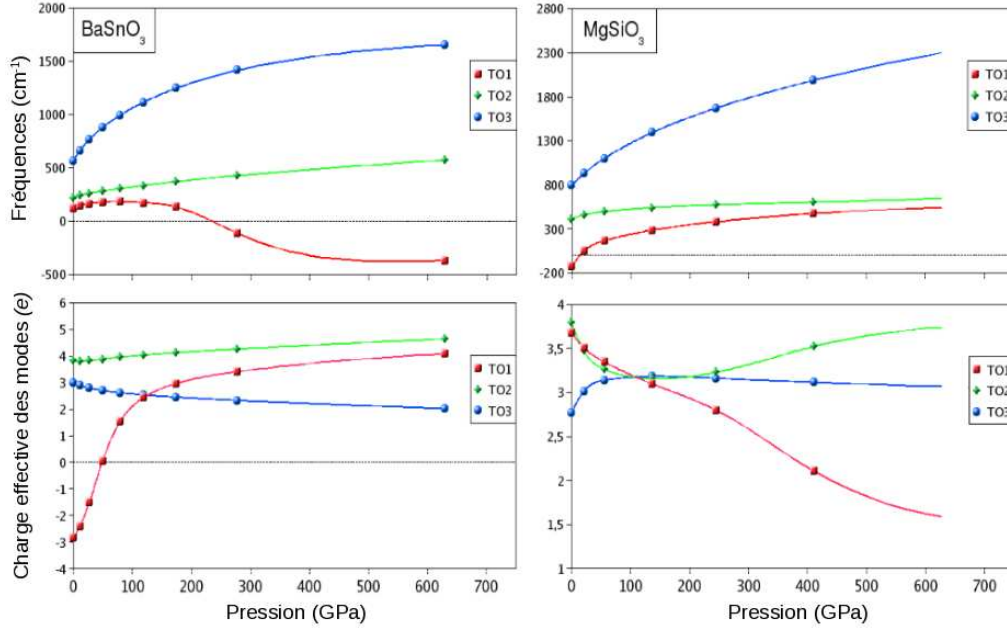


Fig. 2.6 Évolution des fréquences propres de vibration et des charges effectives des modes transverses optiques (actifs) en fonction de la pression hydrostatique pour BaSnO_3 à gauche et MgSiO_3 à droite, à partir de la structure cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les modes instables sont représentés par des fréquences négatives. (Calculs GGA).

Les variations des charges effectives correspondantes à ces modes sont généralement données en valeur absolue puisqu'elles dépendent de conventions sur le choix du signe des vecteurs propres de déplacement des modes de vibrations e_{β}^{τ} . Cependant, nous avons conservé une notation algébrique en imposant la composante du vecteur de déplacement positif sur l'atome de baryum par convention. Ceci permet de mettre en évidence la brusque transition qui a lieu pour le composé BaSnO_3 à des pressions comprises entre 0 et 200 GPa. De négatives (-3 e), la charge effective du mode TO₁ s'annule à 50 GPa avant de devenir positive (+3 e) à 200 GPa. Au delà de cette pression, les charges effectives atomiques et des modes de BaSnO_3 évoluent faiblement. Le matériau MgSiO_3 présente également des variations de charges effectives de mode, à une échelle moindre cependant (les échelles sont différentes sur le graphique), la plus forte variation étant de +3,7 e à +2,8 e entre 0 et 200 GPa, même si le mode TO₁ incriminé continue de s'adoucir avec l'augmentation de la pression (+1,6 e à 600 GPa).

Ce phénomène d'inversion du signe de la charge effective d'un mode n'a, à notre connaissance, jamais été répertoriée dans un autre composé. Les autres modes évoluant peu, ceci devrait avoir pour conséquence de faire varier la constante diélectrique statique dans la phase cubique. Celle-ci s'écrit, dans l'approximation harmonique :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^S = \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} + \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{\tau=1}^3 \frac{S_{\alpha\beta}^{\tau}}{\omega_{\tau}^2},$$

avec :

$$S_{\alpha\beta}^{\tau} = \left(\sum_{i,\gamma} Z_{\alpha\gamma}^{*i} e_{\gamma}^{(i,\tau)} \right) \times \left(\sum_{i,\gamma} Z_{\gamma\beta}^{*i} e_{\gamma}^{(i,\tau)} \right)$$

La figure 2.7 indique dans quelle mesure la constante diélectrique devrait varier, sous réserve qu'il n'existe pas d'autres distorsions plus stables, telles que des antiferrodistorsions généralement attendues à haute pression. En effet, quand la pression appliquée devient vraiment importante, des antiferrodistorsions apparaissent généralement. Ces distorsions consistent en des rotations des octaèdres d'oxygène (tilts) suivant une ou plusieurs direction : l'apparition d'un angle différent de 180° entre les atomes \widehat{BOB} semble atténuer les pressions exercées sur les liaisons. De fait, en fonction de la pression, diverses phases correspondant à diverses combinaisons de déplacements ferroélectriques et d'antiferrodistorsions possèdent successivement leur domaine de stabilité. Il semble néanmoins qu'il y ait compétition entre les phases ferroélectriques et les phases antiferrodistorsives, comme le montre Zhong *et al* au travers de l'étude du matériau SrTiO_3 [103], ou encore Kornev *et al.* [54] sur le matériau PbTiO_3 .

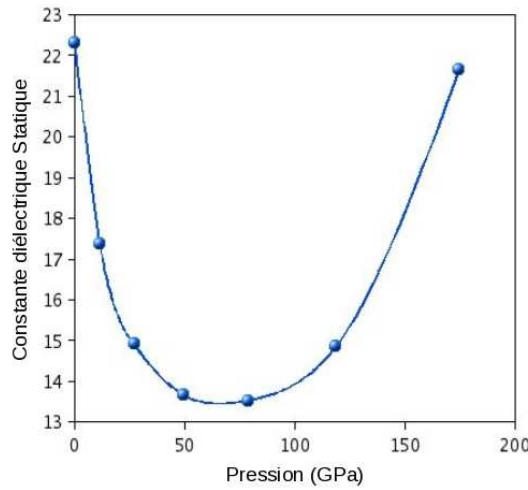


Fig. 2.7 Variation attendue de la constante diélectrique statique de BaSnO_3 cubique en fonction de la pression hydrostatique

Analyse du mode instable TO₁

Afin de comprendre quelle est l'origine de la forte variation de la charge effective du mode TO₁ dans le cas de BaSnO_3 , il est possible de le décomposer en ces composantes. La charge effective d'un mode est la somme des différentes polarisations atomiques induites par les déplacements caractéristiques du mode en question, à ce titre, son expression est proportionnelle à la charge effective des atomes pondérées par le déplacement propre du mode :

$$Z_{\alpha}^{*(\tau)} = \sum_{i,\beta} \frac{Z_{\alpha\beta}^{*(i)} e_{\beta}^{(i,\tau)}}{\| e^{(\tau)} \|},$$

Nous avons donc décomposé la charge effective du mode devenant instable pour BaSnO_3 et celui de plus faible stabilité dans le cas de MgSiO_3 : TO₁ dans les deux cas. L'évolution

des charges effectives des atomes et l'évolution des déplacements caractérisant ce mode en fonction de la pression sont présentées figure 2.8. On constate que les charges effectives des atomes varient peu en fonction de la pression. Dans le cas de BaSnO_3 , on note cependant un inversement des charges effectives des atomes d'oxygènes "parallèles" et "perpendiculaires". Dans le tenseur correspondant aux charges effectives des atomes d'oxygènes, "parallèle" correspond à un déplacement suivant la liaison Sn-O, "perpendiculaire" correspond à un déplacement perpendiculaire à la liaison Sn-O, c'est à dire dans le plan des baryum. Cette inversion traduit une modification des caractéristiques des liaisons Sn-O et Ba-O, avec probablement une augmentation du caractère covalent des liaisons Sn-O sous pression.

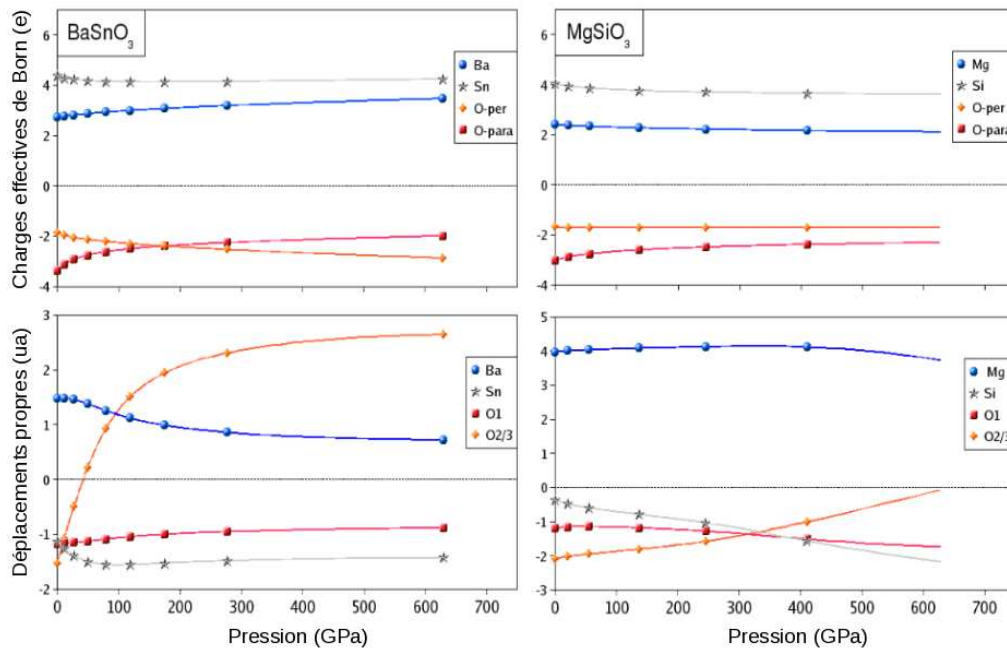


Fig. 2.8 Évolution des charges effectives et des déplacements propres du mode TO1 en fonction de la pression hydrostatique pour BaSnO_3 à gauche et MgSiO_3 à droite, à partir de la structure cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. O-per et O-para font références aux différentes valeurs de charges dans le tenseur de charge effective de Born. O1 (O2/3) font références aux oxygènes dont la direction B-O est colinéaire (perpendiculaire) à la direction du mode TO1 (voir figure 2.9). (Calculs GGA).

Le cas des déplacements propres des atomes dans le mode TO1 est plus intéressant. Dans le cas de BaSnO_3 , on constate que parallèlement à la forte variation de la charge effective du mode, se produit de fortes variations des déplacements atomiques des oxygènes O2/3. Le déplacement passe de -1,5 ua à +2,5 ua dans l'intervalle de 0 à 200 GPa. Ces déplacements sont dans un premier temps en phase avec les oxygènes O1, mais à la pression de 50 GPa, ces déplacements s'annulent avant de s'inverser : à partir de 50 GPa, les oxygènes ne se déplacent plus dans le même sens. La figure 2.9 illustre ce changement. Au contraire, les autres déplacements atomiques varient très peu avec la pression. Étant donné que les charges effectives des atomes varient également très peu, la forte variation de la charge effective du mode TO1 doit être liée à la forte variation du déplacement atomique propre des oxygènes O2/3. Ceci correspond également à une profonde modification de la nature même du mode avec la pression. L'apparition du mode mou à 240 GPa résulterait de cette profonde modification et impliquerait qu'une possible ferroélectricité à de telles pressions pourraient résulter du déplacement concertés de ces atomes. Les déplacements atomiques dans le cas de MgSiO_3 varient également beaucoup avec la pression, sans pour autant correspondre à des modi-

fications drastiques du mode TO_1 , du moins dans la gamme des pressions considérées. En effet, au delà de 600 GPa, il est probable que les déplacements des oxygènes $O_{2/3}$ s'inversent également.

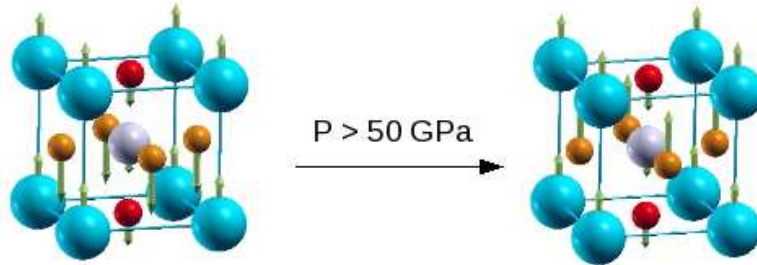


Fig. 2.9 Modification de la nature du mode TO_1 de $BaSnO_3$ cubique en fonction de la pression. Les atomes O_1 sont représentés en rouge (TO_1 est pris suivant z) et les atomes $O_{2/3}$ sont en orange. Les flèches indiquent le sens des déplacements atomiques dans le mode TO_1 .

Discussion

Si on se réfère au travail de Kornev *et al.* [56] qui ont également étudié les déplacements propres du mode TO_1 pour diverses pérovskites, avec sur le site B les éléments titane, zirconium et niobium, les déplacements atomiques ne sont pas les mêmes. En effet, à basse pression, les éléments A et B se déplacent en phase tandis que les oxygènes O_1 et les oxygènes $O_{2/3}$ sont également en phase entre eux mais en antiphase avec les éléments A et B (voir figure 2.10). Quand la pression augmente, le déplacement des oxygènes O_1 change et tend à se mettre en phase avec les cations tandis que le déplacement des oxygènes $O_{2/3}$ change peu. Il est tout de même à remarquer que les déplacements du cation B s'amointrissent considérablement et tendent voire changent de phase pour certaines structures. Dans le cas de $BaSnO_3$ et de $MgSiO_3$, à basse pression les déplacements des éléments A et B ne sont déjà pas en phase. Le déplacement de l'élément B est par contre en phase avec les déplacements des oxygènes O_1 et $O_{2/3}$. À haute pression, seul le déplacement des oxygènes $O_{2/3}$ varie considérablement pour $BaSnO_3$ pour arriver en phase avec l'élément A. Une telle évolution semble perceptible pour $MgSiO_3$, bien que cela n'apparaisse qu'à très haute pression.

La nature du mode TO_1 et son évolution sous pression sont donc très différentes entre le stannate ici étudié et les autres matériaux, ce qui a une incidence sur la charge effective du mode qui s'annule à 50 GPa. Les charges effectives des autres modes évoluant peu, cela aurait une incidence particulière sur la constante diélectrique statique comme on l'a vu plus haut. À l'opposé, $MgSiO_3$ et $BaTiO_3$ [16], la charge effective du mode TO_1 varie également beaucoup, sans passer toutefois par une annulation. Qui plus est, les charges effectives des autres modes varient aussi beaucoup avec la pression, ce qui, même dans le cas d'une annulation de la charge effective du mode TO_1 ne conduirait probablement pas à des anomalies de la constante diélectrique attribuables au changement d'un mode en particulier. Un tel effet sur la constante diélectrique semble donc propre à $BaSnO_3$.

L'étude approfondie du matériau $BaTiO_3$ d'une part par Bousquet *et al.* et celle de $PbTiO_3$ par Kornev *et al.* conduisent à une analyse plus en profondeur des liaisons entre les éléments B et les oxygènes de l'octaèdre qui l'entourent. Kornev *et al.* attribuent cet effet à une anomalie électronique : pour éviter le recouvrement coûteux en énergie des orbitales d du titane et des orbitales 2s des oxygènes l'environnant, les atomes auraient tendance à modifier leur agencement. Bousquet *et al.* ont déterminé les constantes de forces interatomiques entre les atomes du matériau $BaTiO_3$ et ont montré qu'au cours de la montée en pression, la

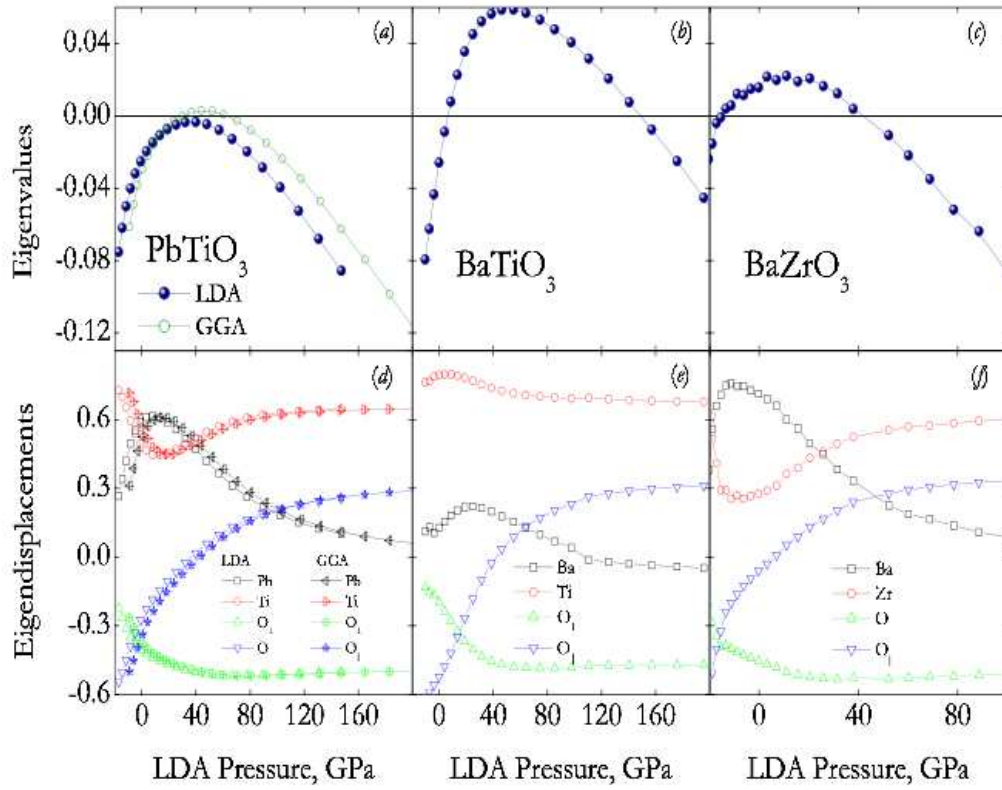


Fig. 2.10 Exemples d'évolution des fréquences propres de vibration et des déplacements propres du mode mou (TO_1) en fonction de la pression, pour les systèmes PbTiO_3 , BaTiO_3 et BaZrO_3 . (calculs LDA) [54]. O_{\parallel} et O_{\perp} sont équivalents aux oxygènes O_1 et $\text{O}_{2/3}$ de nos simulations.

nature des interactions Ba-O et Ti-O changeait profondément. Cette évolution entraîne par la suite la modification des déplacements interatomiques du mode TO_1 , ce qui constitue un changement de la nature de la ferroélectricité à haute pression. Nous n'avons pas poussé l'analyse aussi loin dans le cas du composé BaSnO_3 , mais il est clair que les orbitales intervenant dans les liaisons avec les oxygènes environnants sont les orbitales s et p de l'étain et non pas les orbitales d (pleines et profondes en énergie) comme dans le cas des éléments de transition étudiés jusqu'à présent. Ceci étant, les charges effectives des atomes, en évoluant peu malgré l'augmentation de la pression, nous indiquent que le matériau devient de plus en plus covalent (mécaniquement, par le rapprochement des atomes). On peut donc estimer que c'est cette augmentation du caractère covalent qui modifierait les forces de constantes interatomiques à l'origine de l'apparition de l'instabilité ferroélectrique.

Par la suite, nous avons étudié la stabilité relative des phases $Pm\bar{3}m$, $P4mm$, $Amm2$ et $R3m$ en fonction de la pression. Ces phases sont des sous-groupes de la phase cubique ($Pm\bar{3}m$) et correspondent aux phases ferroélectriques existantes dans le matériau BaTiO_3 . La stabilité relative est déterminée en calculant, en fonction de P , la variation d'enthalpie accompagnant la transition de phase $H = E + PV$. L'enthalpie est en effet le paramètre thermodynamique pertinent qui doit être utilisé à $T = 0$ K pour comparer la stabilité de différents systèmes en fonction de P . La figure 2.11 présente ces variations d'enthalpie correspondant au passage de la phase cubique $Pm\bar{3}m$ aux phases ferroélectriques $P4mm$ et $R3m$ en fonction de la pression. Tant que la pression n'a pas atteint la valeur critique de $P_c \approx 240$ GPa, les optimisations des géométries et des paramètres de maille ont ramené ces phases vers la structure cubique, d'où la différence d'enthalpie nulle. À partir de cette pression critique, les phases deviennent de

plus en plus stables au fur et à mesure que la pression augmente. Cette pression correspond à ce qui a été déterminé par le calcul précédemment, avec l'apparition à 240 GPa de l'instabilité du mode TO₁. L'optimisation transforme la phase *Amm*2 en la phase *P4mm* qui est la phase de plus basse énergie. Ainsi, si on pouvait amener le matériau BaSnO₃ à une pression aussi élevée que 240 GPa, on pourrait s'attendre à l'apparition de la phase ferroélectrique *P4mm*, dans l'hypothèse où d'autres distorsions (telles que les AFD), ne soient pas davantage stabilisées que la phase ferroélectrique à cette pression.

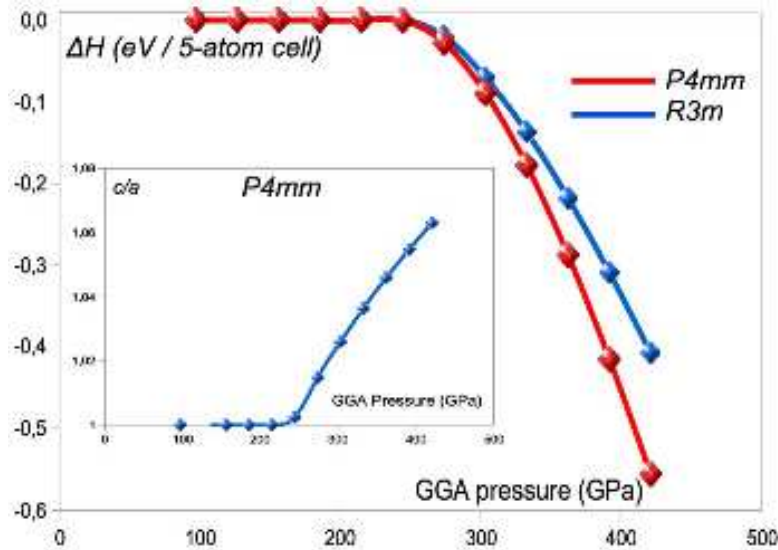


Fig. 2.11 Variation de la différence d'enthalpie entre la structure cubique $Pm\bar{3}m$ et les structures *P4mm*, *Amm*2 et *R3m* de BaSnO₃ en fonction de la pression. *Amm*2 s'optimise systématiquement en *P4mm*. (calculs GGA).

2.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le matériau BaSnO₃ pur à température et à pression nulles. Cette étude nous a permis, d'abord de mettre en concordance les données expérimentales et les données théoriques. Les deux études nous donnent actuellement la structure cubique comme étant la structure la plus stable pour le matériau BaSnO₃. Ceci valide notre approche numérique. Par ailleurs, dans cette phase, des données structurales, diélectriques et dynamiques ont été déterminées. Les transferts de charges interatomiques ont également été déterminés et le caractère ionocovalent marqué des liaisons a été mis en évidence, à la fois par le calcul des charges de Bader et des charges effectives de Born.

Néanmoins, comme le montre certains calculs préliminaires que nous avons réalisés, le traitement explicite des électrons 4d de l'étain est à l'origine de la stabilisation d'une phase antiferrodistordue, un doute subsiste donc sur le caractère réellement cubique du matériau à basse température. Ceci motive des études plus approfondies du matériau, notamment au travers de calculs "tous-électrons" ou via l'utilisation de pseudopotentiels PAW (Projected Augmented Wave) qui permet de s'affranchir des approximations liées à la pseudisation des orbitales de valence. D'un point de vue expérimental, une étude de diffraction neutronique à température ambiante pourrait aussi s'avérer cruciale [9].

L'étude sous pressions hydrostatiques fortes, dans la droite ligne d'études antérieures, a permis de mettre en évidence l'apparition à une pression de 240 GPa d'une instabilité

ferroélectrique. Cette instabilité trouve son origine dans la modification importante des déplacements propres du mode TO_1 : dès 50 GPa la nature même du mode a changé. La relaxation sous pression de cette distorsion ferroélectrique conduit à la stabilisation de la phase ferroélectrique $P4mm$. Dans l'hypothèse où il n'y aurait pas d'autres distorsions (antiferro-distorsions notamment) la modification de la nature du mode TO_1 devrait conduire à une annulation de la charge effective du mode qui devrait avoir une incidence sur la constante diélectrique statique vers 50 GPa. La mesure de cette constante pourrait donc être un moyen d'observer expérimentalement cette transition sous pression. Il serait également possible de la mettre en évidence par des mesures infrarouges ou de spectroscopie Raman.

Chapitre 3

Propriétés de conduction protonique de BaSnO_3 (par ABINIT)

L'étude du matériau BaSnO_3 s'est déroulée de deux façons différentes. Dans un premier temps, nous avons repris la méthode développée par Björketun *et al.* [11], basée sur l'étude de dopants et de défauts isolés ou interagissant entre eux. Ceci a fait appel à l'utilisation de mailles chargées. Nous avons procédé en utilisant des supercellules de types $2 \times 2 \times 2$, dans lesquelles un étain était substitué par un dopant. Ainsi la modélisation correspondait à une concentration de dopants de 12,5%. Les dopants In, Y, Gd, Sm et La ont été modélisés. Cette méthode permet de déterminer rapidement l'énergie d'hydratation du matériau hôte, en omettant de prendre en considération les interactions avec le dopant. La prise en compte des interactions entre les dopants et les défauts implique l'existence de multiples configurations possibles dans une supercellule 222. Contrairement à ce qui est généralement fait, nous avons considéré l'ensemble de ces configurations et avons déterminé les énergies d'interaction et d'hydratation à partir de ces calculs. Cette partie se termine par l'étude de la mobilité du proton de ces systèmes.

Les calculs précédents ont été réalisés à paramètre de maille constant, c'est à dire celui de BSO pur optimisé. Les gros dopants, le lanthane en particulier ont alors généré de très fortes pressions au sein de ces systèmes. Dans un second temps, nous avons alors entrepris d'étudier l'effet de la relaxation des paramètres de maille, non plus sur l'énergie d'hydratation, mais sur l'enthalpie d'hydratation, qui est le paramètre pertinent lors de changement de volume, pour les systèmes dopés au lanthane. Ceci a d'abord été réalisé de manière similaire à ce qui a été fait dans la première partie, à une concentration de 12,5% de dopant impliquant l'utilisation de mailles chargées. Ensuite, nous avons déterminé l'enthalpie d'hydratation dans des mailles neutres, contenant les défauts en équilibre. Dans une supercellule 222, cela implique de travailler à une concentration de 25% de dopants. L'état initial étant constitué de deux dopants par maille pour générer une lacune d'oxygène, tandis que l'état final est constitué de deux dopants et deux protons. Plusieurs configurations sont possibles, nous avons été exhaustifs et avons déterminé l'état initial le plus stable dans le cas des systèmes lacunaires. Compte tenu des informations que nous avons obtenues au cours de la première partie, nous avons testé différentes configurations à même de générer des configurations stables dans le cas des situations finales.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude de BaSnO_3 dopé à 12,5% par divers dopants, tandis que la seconde traite du matériau lacunaire dopé à 25% au lanthane, le paramètre de maille étant relaxé. L'ensemble de ces résultats a donné lieu à la publication de deux articles [18, 19]. Les densités d'états des matériaux défectueux sont toutes présentées en annexe.

3.1 Énergies d'hydratation à 12,5% de dopants

Afin d'éviter les multiples configurations de dopants possible, nous n'avons considéré qu'un dopant par supercellule. Dans une supercellule 222, cela correspond à une concentration uniforme de dopant de 12,5%. Une concentration de l'ordre de celles utilisées expérimentalement. Ces calculs impliquent de travailler avec des mailles chargées et de suivre une méthodologie qui a été explicitée en détails au chapitre "détails des calculs et méthodes". Nous avons étudié les dopants In, Y, Gd, Sm et La.

3.1.1 Analyse des défauts isolés

Cas de la lacune d'oxygène

L'étude de la lacune d'oxygène est obtenue en enlevant un atome d'oxygène dans la maille de BaSnO_3 et en attribuant à la nouvelle cellule la charge +2. L'optimisation de géométrie conduit les étains entourant cette lacune d'oxygène à se repousser, probablement en raison de la répulsion électrostatique, les deux étains étant formellement chargés +IV. Ainsi, la distance $\text{Sn}-\diamond-\text{Sn}$ (\diamond représente la lacune d'oxygène) est de 4,42 Å tandis que dans le matériau pur la distance $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ est de 4,156 Å (sous entendu avec un oxygène entre les deux étains). Cette elongation est d'environ 6%. La figure 3.1 schématise l'environnement entre les deux étains. La répulsion des étains s'accompagne d'un déplacement des oxygènes perpendiculaires à la direction $\text{Sn}-\text{Sn}$ de telle sorte qu'ils augmentent la densité électronique entre les deux étains. Cela se traduit par l'apparition d'angles α et β aigus (82°).

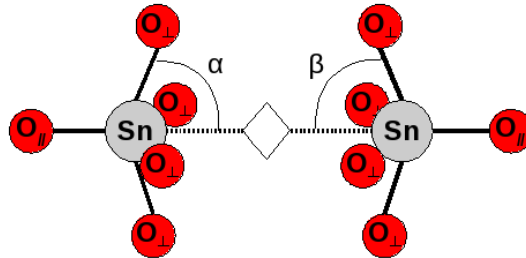


Fig. 3.1 Représentation de l'environnement local d'une lacune d'oxygène au sein du matériau BSO. Les angles α et β sont définis comme étant la moyenne des quatre angles $\widehat{\text{O}_\perp \text{Sn} \diamond}$.

Cas du défaut protonique

L'étude d'un défaut protonique se fait en ajoutant un hydrogène dans la supercellule chargée +1. Cet hydrogène est placé à proximité d'un oxygène (figure 3.2), en effet, il est attendu que dans une structure pérovskite l'hydrogène est électropositif et qu'il se stabilise donc à proximité des oxygènes [11]. Après optimisation de la structure, nous avons déterminé que l'hydrogène se stabilisait dans des plans de type $[001]$ avec le groupe hydroxyle (OH) pointant suivant une direction $[010]$. La distance O-H a été calculée à 0,97 Å, les longueurs des liaisons hydrogène sont de 2,11 Å tandis que les angles $\widehat{\text{O}_2 \text{Sn}_1 \text{O}_1}$ et $\widehat{\text{O}_3 \text{Sn}_2 \text{O}_1}$ sont égaux à $80,2^\circ$. L'apparition d'angles différents de 90° met en évidence l'attraction exercée par l'hydrogène sur les oxygènes voisins. Ces résultats sont en accord avec l'ensemble des résultats déjà obtenus dans le domaine.

Certains auteurs ont mis en évidence que le proton pouvait avoir plusieurs positions stables dans des situations dans lesquelles il est éloigné du dopant. Ainsi, Shi *et al.* [83]

indiquent dans le cas de BaZrO_3 qu'il existe, non pas une géométrie, mais un espace de basse énergie dans laquelle le proton possède une énergie qui ne varie pratiquement pas lorsque l'orientation du groupe OH varie. Nous avons réalisé le calcul avec BaSnO_3 , avec le logiciel ABINIT. Le proton a été volontairement décalé de sa position centrale entre deux atomes d'oxygènes, ce qui correspond à une rotation de $+20^\circ$ environ de l'angle $\text{Sn} - \text{O} - \text{H}$ comme le montre la figure 3.2. Après optimisation de géométrie, le proton est quasiment revenu à une position à mi-chemin entre les deux oxygènes premiers voisins : $\pm 0,2^\circ$ (soit $0,003 \text{ \AA}$) comparé à la géométrie optimisée pour laquelle le proton était placé rigoureusement entre les deux oxygènes. La différence d'énergie entre les deux structures est d'ailleurs mineure puisqu'elle n'est que de $3,4 \text{ meV}$. Ces faibles différences sont de l'ordre de l'erreur numérique attendue lors de l'optimisation de géométrie (forces optimisées jusqu'à 10^{-4} Ha/bohr), on peut donc estimer qu'il n'existe qu'une seule position de plus basse énergie pour le proton isolé au sein de BSO : la position de haute symétrie.

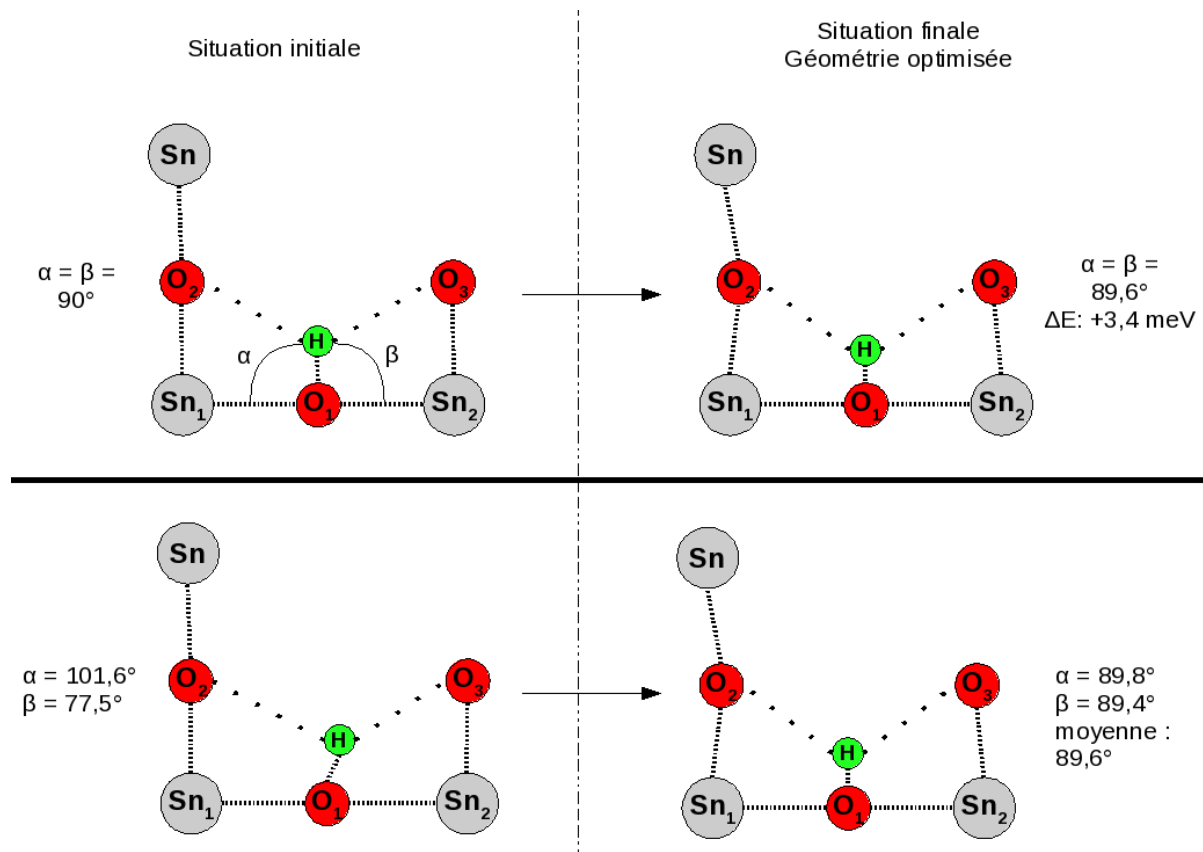


Fig. 3.2 Coupe de BaSnO_3 représentant les positions du proton avant (à gauche) et après (à droite) optimisation de géométrie. Les positions optimisées ont des géométries des similaires.

Cas des dopants isolés

Pour simuler l'effet d'un des dopants dans une supercellule de BaSnO_3 , nous avons substitué un des étains par un dopant. En accord avec le fait que nous simulons des conditions de dopage accepteur, nous avons attribué aux dopants la charge -1. L'optimisation des positions atomiques, qui se fait avec les paramètres de mailles optimisées de BaSnO_3 et sous contraintes de symétrie n'introduit pas d'effet notable sur la structure. Les résultats obtenus sont précisés dans le tableau 3.1. Dans ce tableau, les dopants sont placés par ordre de rayon

de Shannon [82] croissant. Ces rayons ont été pris pour une coordinence 6 des dopants. Les informations sur le matériau pur sont données à titre de comparaison.

Analyse structurale : Les distances dopant-oxygène ($\overline{Dop - O}$) varient en fonction de la taille des dopants : plus leur taille augmente, plus ils repoussent leurs oxygènes voisins. Ainsi, tous les dopants ont des rayons plus élevés que l'étain et toutes les distances $\overline{Dop - O}$ sont supérieures aux distances Sn-O dans le matériau pur. Néanmoins, l'évolution n'est pas linéaire. Ainsi, le gadolinium et le samarium possèdent des rayons de Shannon plus importants que celui de l'yttrium mais ils génèrent des distances plus courtes que ce dernier. Les pressions qu'ils génèrent deviennent également plus basses que celles de l'yttrium (4,4 et 4,8 GPa contre 5,3 GPa). De même, sachant que l'on utilise le paramètre de maille théorique du composé pur et que ce dernier est fixé, le dopage par des gros éléments est susceptible de mettre le système en pression. Si c'est effectivement le cas pour tous les gros dopants Y, Gd, Sm et La, l'indium ne respecte pas cette attente : il met la supercellule en tension. C'est à dire que si on effectuait la relaxation des paramètres de maille, ceux-ci diminueraient. Ces irrégularités sont difficilement explicables si on se place dans le cadre strict des rayons de Shannon. Il est en effet fort probable que l'interaction des dopants avec leur environnement modifie ces rayons et soit à l'origine de tels effets. De plus, étant donné le caractère ionocovalent de la liaison Sn-O que nous avons mis en évidence au cours de l'étude du matériau pur, la notion de rayon ionique de Shannon de l'étain est discutable dans ce matériau. Cependant, par commodité, nous continuerons par la suite à ranger les éléments occupants le site B par ordre croissant de rayon Shannon.

Tab. 3.1 Caractéristiques des mailles chargées -1 de BaSnO_3 contenant les dopants. Les dopants sont classés par ordre de rayon de Shannon croissant (coordinence 6).

Dopant	In	Y	Gd	Sm	La	Pur
Rayon de Shannon (Å)	0,80	0,90	0,94	0,96	1,03	0,69
$\overline{Dop - O}$ (Å)	2,15	2,18	2,12	2,16	2,24	2,08
AFD?	non	non	non	non	non	non
Pression (GPa)	-1,6	5,3	4,4	4,8	9,5	0,0

3.1.2 Analyse des défauts interagissants

Afin de déterminer les interactions entre le dopant et les lacunes d'oxygène d'une part et les protons d'autre part, nous avons ajouté ces défauts à la maille contenant un dopant. Plusieurs dispositions entre le dopant et le défaut étaient possibles et nous avons déterminé et calculé l'ensemble des dispositions possibles (figure 3.3). En position 1 (POS1), la lacune se trouve entre un dopant et un étain, dans les autres positions 2 et 3, elle se retrouve entre deux étains. Les protons sont portés par les atomes d'oxygène, ils forment des groupements hydroxyles. Dans le cas de POS1 et de POS2, les hydroxyles formés sont dans un plan contenant le dopant, cela a son importance par la suite. À l'opposé, les hydroxyles en position 3 et 4 sont dans des plans perpendiculaires aux plans précédents et ces plans ne contiennent pas de dopant. Dans un premier temps, nous traiterons les résultats relatifs aux interactions dopant lacune d'oxygène. Par la suite nous traiterons les interactions dopant-proton.

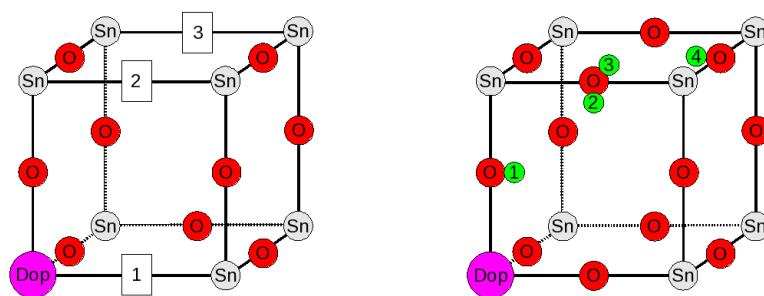


Fig. 3.3 Représentation simplifiée de la supercellule 222 : les baryum ont été ôtés pour des raisons de clarté. Sur la représentation de gauche, les trois différentes positions des lacunes ; sur la représentation de droite, les quatre différentes positions de l'hydrogène. Ces positions sont numérotées par ordre croissant d'éloignement au dopant.

Interactions dopant-lacune

Les géométries contenant un dopant et une lacune d'oxygène, respectivement en position POS₁, POS₂ et POS₃ (tableau 3.3) ont été optimisées avec une charge +1 (-1 pour le dopant et +2 pour la lacune). Les distorsions de l'environnement local sont représentées dans le tableau 3.2.

Analyse structurale : Dans le cas de POS₁, on remarque que les distances Dop- \diamond -Sn diminuent comparées à celles observées dans le cas de la lacune isolée (MDIso). Cet effet est attribuable à la baisse de la répulsion électrostatique, le dopant portant une charge formelle +III au lieu de la charge +IV de l'étain. Cela se traduit également par une augmentation des angles α et β comparé à ceux de la lacune placée à l'infini. Si on retrouve systématiquement cet effet pour tous les dopants en POS₁, il est inhomogène d'un dopant à l'autre. Dans le cas des dopants de taille intermédiaire (In et Y) il est modéré tandis que dans le cas des gros dopants (Gd, Sm et La) il est très fort au point que la distance Dop- \diamond -Sn devient inférieure à la distance Sn-O-Sn du matériau pur (respectivement 4,00, 3,91, 4,09 Å versus 4,16 Å). Accompagnant ce déplacement, on constate même l'apparition d'angles α obtus.

En éloignant progressivement la lacune du dopant, on s'attend à avoir une distorsion de plus en plus similaire au cas du défaut isolé. C'est effectivement le cas, à la fois pour l'indium, l'yttrium et le lanthane : distances et angles moyens caractéristiques tendent vers les valeurs de la lacune isolée. Néanmoins, l'écart entre les angles minimum et maximum sont importants pour ces dopants, cela signifie que la moyenne des angles masque des distorsions qui peuvent être importantes, comme dans le cas du lanthane par exemple. Dans l'ensemble, les distorsions les plus faibles sont générées par les dopants In et Y. D'une part, elles sont faibles lorsque les deux défauts sont en POS₁, d'autre part, elles diminuent très rapidement avec l'éloignement des défauts.

Le gadolinium et le samarium sont plus atypiques. En dépit du traitement quantique inapproprié de ces éléments (lié à la très probable forte influence du couplage spin-orbite et aux effets de corrélation électronique forts qui seraient probablement mieux modélisés en GGA+U) et en dépit du fait qu'une autre fonctionnelle modifierait peut-être les géométries de ces systèmes, il est néanmoins possible de proposer une explication originale aux distorsions générées par ces dopants : la réduction des étains. Les faibles distances Dop- \diamond -Sn et Sn- \diamond -Sn et les angles α et β obtus centrés sur les étains traduiraient la réduction des étains autour des lacunes d'oxygène. En effet, en se réduisant, d'une part la répulsion électrostatique diminuerait, et d'autre part, il est connu que l'étain se réduit préférentiellement en

Sn^{+II} [97]. Les angles obtus seraient caractéristiques des éléments réduits : réduits, ils sont plus à même de se déplacer en direction de la lacune.

Excepté le cas de l'indium, les pressions étaient toutes importantes et positives pour les dopants isolés. À l'opposé, pour la lacune isolée, cette pression est négative -3,8 GPa. La mise en commun d'un dopant et d'une lacune dans le système semble additionner les pressions des systèmes défectueux isolés. Il est notable que la pression augmente avec l'éloignement des deux défauts.

Analyse des énergies d'interaction : À partir des énergies totales de ces structures et des énergies totales du matériau pur et lacunaire, il est possible de déterminer l'énergie d'interaction entre le dopant et la lacune d'oxygène. C'est à dire qu'il est possible de déterminer l'affinité du dopant et de la lacune quand on les rapproche. Ceci a été réalisé en accord avec la notation de Kröger-Vink et en se basant sur les méthodes et équations que nous avons explicité au chapitre 2. Pour mémoire, l'énergie d'interaction entre les deux défauts s'exprime ainsi :

$$E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet}) = E_{tot}(host + M + V_O; +1) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + V_O; +2)$$

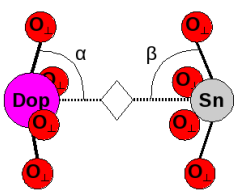
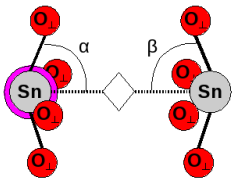
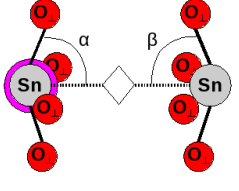
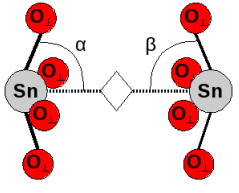
Dans cette expression, la seule variable est $E_{tot}(host + M + V_O; +1)$, qui dépend de la position de la lacune. Ainsi, d'une énergie d'interaction à une autre (pour un même dopant), les variations d'énergies sont la conséquence d'une modification de la structure électronique, elle-même reliée au réarrangement structural du matériau. Il est donc, *a priori* possible, de relier les modifications, les distorsions structurales à la variation de l'énergie d'interaction dopant-lacune. Les énergies déterminées par le biais de mailles chargées ont subi une correction en accord avec la méthode de Zywietz *et al.*, tel que nous l'avons également explicité précédemment. Pour un dopant cette correction est approximativement la même d'une position à l'autre, elle ne modifie donc pas l'ordre énergétique des positions. Le tableau 3.6 donne les valeurs des énergies d'interactions corrigées.

Les énergies d'interactions sont modérées dans le cas de In et de Y, elles sont comprises dans un intervalle allant de 0,5 à 0,7 eV. En dépit de distorsions très semblables et peu importantes, le profil énergétique de l'indium est plat, tandis que pour l'yttrium, la position 2 est nettement plus stabilisée que les autres positions. Le Lanthane, comme Gd et Sm génère des interactions élevées, elles certaines sont supérieures à 1,0 eV. Gros dopant, il déforme fortement son environnement en POS1 et en POS2. Ce réarrangement atomique se traduit par l'apparition d'énergies d'interaction fortes en POS1 et en POS2. L'environnement étant moins déformé en POS3, l'énergie d'interaction diminue en conséquence. Pour ce dopant, c'est aussi la position 2 qui est la plus stable.

De manière étrangement similaire, le samarium présente un profil énergétique plus profond, mais qui reste plat, alors qu'il génère des déformations structurales importantes, c'est probablement la conséquence de la longue portée de ces distorsions. Celle-ci s'exprimerait au travers de la réduction des atomes d'étain, comme on l'a abordé précédemment. À l'opposé, le gadolinium, qui comme le samarium possède des électrons 4f de valence, déforme beaucoup la structure lorsque la lacune est en POS1, mais moins en POS2 et en POS3 et de manière similaire pour ces deux dernières. Le résultat se fait sentir sur les énergies d'interaction : elle est beaucoup plus importante en POS1 qu'en POS2 et en POS3, et POS2 et POS3 sont très proches en énergie.

Les énergies d'interaction sont toutes négatives, ce qui indique, comme attendu, que la proximité d'un dopant à une lacune d'oxygène est stabilisante. La plus grande stabilisation de la position 2 peut surprendre. Il semble qu'en dépit des évidences, la lacune d'oxygène

Tab. 3.2 Données caractéristiques des systèmes BSO dopés et lacunaires, modélisés par ABINIT. Les distances (en Angström) et les angles (en degrés) font références aux schémas à la gauche du tableau.

Schémas & numérotation	Dopants	In	Y	Gd	Sm	La
POS1						
	Dop- \diamond -Sn	4,34	4,32	4,00	3,91	4,09
	α	84,9	86,0	93,4	91,0	95,2
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	β	81,4	81,1	84,0	92,8	79,1
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	AFD ?	non	non	non	non	non
	Pression (GPa)	-5,9	0,6	-1,7	-1,3	3,0
POS2						
	Sn- \diamond -Sn	4,40	4,40	4,31	4,18	4,38
	α_{moy}	81,3	81,5	84,6	95,2	79,8
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	7,2	6,8	2,6	3,5	15,5
	β_{moy}	82,0	81,8	85,0	82,5	82,1
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	0,7	1,0	1,1	0,4	0,5
	AFD ?	non	non	non	non	non
	Pression (GPa)	-5,2	1,4	-0,5	0,2	5,1
POS3						
	Sn- \diamond -Sn	4,41	4,40	4,30	4,14	4,39
	α	81,8	81,8	84,7	85,8	81,6
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	β	81,9	81,9	85,7	91,9	81,8
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	AFD ?	non	non	non	non	non
	Pression (GPa)	-5,1	1,5	-0,4	0,1	5,7
Lacune isolée (MDIso)						
	Sn- \diamond -Sn			4,41		
	α			82,1		
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$			0,0		
	β			82,1		
	$\beta_{max} - \beta_{min}$			0,0		
	AFD ?			non		
	Pression (GPa)			-3,8		

Tab. 3.3 Énergies d'interactions dopant-lacune (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaSnO_3 . La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywietz a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3
In	-0,63	-0,56	-0,38
Y	-0,42	-0,75	-0,46
Gd	-1,81	-1,18	-1,19
Sm	-1,43	-1,54	-1,45
La	-1,13	-1,33	-0,57

ne soit pas systématiquement plus stable entre un dopant et un étain, bien que ce soit la disposition la plus favorable d'un point de vue électrostatique et qu'il est connu que les lacunes préfèrent se stabiliser à proximité des dopants. Il est aussi très probable que cet effet résulte d'une configuration particulière ou d'interactions de la lacune avec des dopants images. Les énergies d'interactions de l'indium et de l'yttrium avec les lacunes d'oxygène sont modérées, comparées à celles des Terres Rares, Gd, Sm et La. Cette stabilisation importante des Terres Rares en présence des lacunes est problématique : elle implique un état initial très stable. En d'autres termes, le site lacunaire risque d'être peu réactif vis à vis des molécules d'eau au cours de la réaction d'hydratation du matériau. Le risque est donc important d'avoir une énergie d'hydratation faible dans le cas des Terres Rares.

Interactions dopant-hydrogène

Analyse structurale : Les modélisations des structures contenant à la fois les dopants et les hydrogènes ont été réalisées de la même manière que précédemment. La charge portée par la structure est neutre (-1 pour le dopant et +1 pour le proton). Les différentes configurations telles qu'elles sont présentées figure 3.3 ont été calculées, elles sont dénommées de POS1 à POS4 en fonction de leur éloignement au dopant. Les données structurales concernant l'environnement local du proton sont fournies dans les tableaux 3.4 et 3.5. On rappelle que la notation des oxygènes est relative à la position du proton : l'oxygène porteur du proton est toujours l'oxygène O_1 , quelque soit la position POSi du proton. Les oxygènes O_2 et O_3 sont les oxygènes avec lesquels le proton est susceptible de générer une liaison hydrogène. L'oxygène O_2 est systématiquement l'oxygène le plus proche du dopant, tandis O_3 est le plus éloigné. Le choix de cette notation un peu particulière réside dans le fait que de cette manière, seul trois atomes d'oxygène sont numérotés, alors qu'il aurait fallu en numéroté davantage si la notation avait été fixe et lié au dopant.

Pour POS1 et POS2, la proximité avec le dopant va avoir des effets qui dépendent fortement de la taille de ce dernier. Les dopants que nous avons ici ont tous un rayon de Shannon supérieur à celui de l'étain qu'ils substituent, par conséquent, les distances dopant-oxygène ont tendance à augmenter, d'autant plus que le dopant est gros. Le point avait déjà été soulevé dans l'analyse des dopants isolés. Ainsi, les distances Dop- O_2 (POS1 et POS2) sont toutes supérieures à la distance Sn-O du matériau pur (2,08 Å). Cette distorsion, si elle est suffisamment importante va concourir à l'établissement de liaisons hydrogènes plus ou moins fortes, en fonction de la taille du dopant et de la position de l'hydrogène. Les liaisons hydrogènes les plus courtes, H- O_2 ou H- O_3 , sont révélatrices : elles oscillent entre 1,90 et 2,06 Å dans le cas de POS1 et entre 1,74 et 1,96 Å dans le cas de POS2 contre 2,11 Å dans le cas du défaut protonique isolé. Afin d'explicitier ce phénomène, nous allons prendre un exemple spécifique

qui ne permet pas d'ambiguïté : le lanthane.

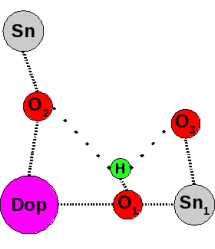
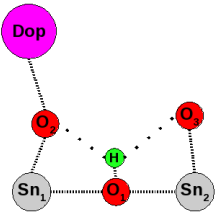
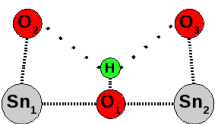
Dans le cas de POS₁, la liaison hydrogène la plus favorable se fait avec l'oxygène O₃. En effet, le lanthane est un gros dopant, il repousse donc ces atomes d'oxygènes voisins : les distances Dop-O augmentent (cf. Dop-O₂). Or, l'hydrogène est porté par un de ces atomes d'oxygène, il s'éloigne donc du dopant et de l'oxygène O₂, mais se rapproche de l'oxygène O₃. Ce faisant, une interaction stabilisante se produit avec ce dernier. Cette interaction va tenter de se stabiliser le plus possible, c'est à dire, que l'élasticité de la structure va permettre un rapprochement de l'oxygène et du proton dans le but de minimiser l'énergie de l'ensemble. Les angles $\widehat{O_3SnO_1}$, $\widehat{DopO_1H}$ et $\widehat{O_1HO_3}$ vont ainsi s'arranger de telle manière que la distance H-O₃ va diminuer. Cet effet est d'autant plus important que le dopant est gros et il diminue avec la taille des dopants. Cependant, dans ce matériau, protons et dopants portent des charges opposés, ils sont donc enclin à s'attirer. Du côté de l'oxygène O₃ nous avons une interaction stabilisante, via la formation d'une liaison hydrogène, et de l'autre, nous avons une interaction électrostatique stabilisante avec le dopant. C'est la taille du dopant qui imposera de quel côté aura lieu la stabilisation la plus forte. Poussé à l'extrême, nous avons le cas de l'indium qui est le plus petit dopant et qui forme une liaison hydrogène avec l'oxygène O₂ en POS₁. Ce phénomène sera probablement amplifié par l'emploi de plus petits dopants.

Dans le cas de POS₂, l'effet de taille du dopant est toujours existant, mais cette fois, en repoussant ses oxygènes, un d'entre eux, l'oxygène O₂, se retrouve repoussé en direction de l'hydrogène. Ainsi, ce dernier se stabilisera de manière privilégiée avec cet oxygène. Toujours dans le but de minimiser cette interaction, et grâce à une certaine élasticité de la structure permise par le dopant, des distorsions visant à rapprocher ces deux atomes entre eux vont apparaître. Les angles $\widehat{O_2Sn_1O_1}$ et $\widehat{Sn_1O_1H}$ vont devenir très aigus ce qui permet d'une part la diminution de la distance O₂-H et l'alignement de l'angle $\widehat{O_1HO_2}$. Dans le même temps, la distance Dop-O₂ augmente comparée avec POS₁, ce qui témoigne du fait que l'attraction exercée par le proton accroît l'éloignement au dopant de cet oxygène. Cet effet, dépend également de la taille du dopant, il est beaucoup plus important que dans le cas de POS₁ car amplifié par un effet conjugué : l'éloignement de l'atome d'oxygène O₂ implique le rapprochement de l'atome d'hydrogène. On peut également ajouter que, dans cette disposition, l'atome d'hydrogène pointe vers le dopant et qu'il n'y a donc plus de compétition entre formation de la liaison hydrogène et interaction électrostatique avec le dopant, à la différence de POS₁. Cela explique que ce phénomène soit présent et marqué, même pour le plus petit dopant utilisé ici : l'indium.

Dans les cas de POS₃ et POS₄, les distorsions locales s'amenuisent rapidement. Les distances HO₂ ou HO₃ les plus courtes sont peu différentes de celles du système dans lequel le proton est isolé. Les autres longueurs ou angles caractéristiques évoluent peu également. On peut néanmoins remarquer que le lanthane génère un peu plus de distorsions que les autres dopants, mettant ainsi en évidence la propagation de l'effet de taille à une certaine distance au travers du réseau. Néanmoins cela reste très faible. À remarquer également que POS₃ semble générer moins de distorsions que POS₄. C'est doublement surprenant, d'une part car cette position est plus proche du dopant que POS₃, et d'autre part car POS₃ est situé sur le même atome d'oxygène que POS₂ qui interagit fortement (POS₃ est une rotation de 90° de POS₂). Ceci semble indiquer que des liaisons hydrogène fortes ne sont permises que dans le cas où le proton se trouve dans le plan contenant le dopant et l'oxygène qui le porte.

Cependant, si les distorsions locales s'amenuisent, ce n'est pas le cas de certaines distorsions longues distances. En effet, des distorsions qui s'apparentent à des antiferrodistorsions (AFD) de type $a^-a^0a^0$ ont été remarquées dans ces systèmes. Les angles caractérisant ces distorsions sont précisés en dessous de la ligne "AFD?" des tableaux. En principe, un angle moyen suffit à caractériser une antiferrodistorsion. Dans le cas présent, deux angles ont été

Tab. 3.4 Données caractéristiques des systèmes dopés et protonés en POS1 et POS2. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & nu- mérotation	Dopants	In	Y	Gd	Sm	La
POS1						
	H-O ₂	2,06	2,22	2,14	2,18	2,21
	H-O ₃	2,15	2,03	2,02	1,86	1,90
	Dop-O ₂	2,20	2,21	2,21	2,18	2,32
	$\widehat{O_2 \text{Dop} O_1}$	78,3	80,8	78,6	77,2	77,1
	$\widehat{O_3 \text{Sn}_1 O_1}$	80,8	79,9	79,1	75,8	77,5
	$\widehat{\text{Dop} O_1 H}$	82,7	85,9	83,1	97,1	93,7
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$
	Angle (OH, Dop)	8,2	7,5	9,1	6,3	10,6
	Angle	2,2	1,9	1,1	1,8	1,9
	Pression (GPa)	-2,7	4,0	3,5	3,4	7,7
POS2						
	H-O ₂	1,94	1,96	1,72	1,85	1,74
	H-O ₃	2,16	2,14	2,27	2,17	2,22
	Dop-O ₂	2,21	2,24	2,35	2,23	2,35
	$\widehat{O_2 \text{Sn}_1 O_1}$	77,6	78,4	72,5	75,3	73,2
	$\widehat{O_3 \text{Sn}_2 O_1}$	81,1	81,2	83,5	81,2	83,1
	$\widehat{\text{Sn}_1 O_1 H}$	82,3	81,6	72,5	80,6	72,5
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$
	Angle (OH, Dop)	7,8	7,9	10,1	9,4	10,9
	Angle	1,1	2,0	2,0	1,9	2,2
	Pression (GPa)	-2,5	4,2	3,7	3,3	7,9
Proton isolé (MDIso)						
	H-O ₂ = H-O ₃	2,11				
	Sn ₁ -O ₂ = Sn ₂ -O ₃	2,08				
	$\widehat{O_2 \text{Sn}_1 O_1} = \widehat{O_3 \text{Sn}_2 O_1}$	80,2				
	$\widehat{\text{Sn}_1 O_1 H} = \widehat{\text{Sn}_2 O_1 H}$	89,6				
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$				
	Angle (OH)	5,7				
	Angle	1,5				
	Pression (GPa)	-1,2				

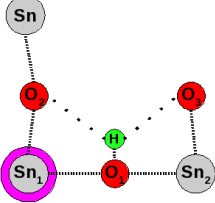
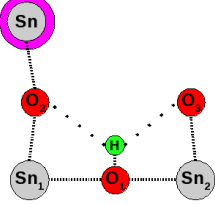
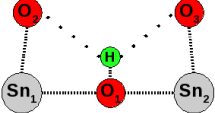
indiqués, ils correspondent aux angles de rotation des octaèdres d'oxygène pour deux plans successifs (entre parenthèse sont précisés les défauts contenus dans le plan considéré). Une antiferrodistorsion se caractérise par une constance de ces angles d'un plan à l'autre. Or, comme on le constate pour POS₁ et POS₂, il y a une forte variation d'un plan à l'autre, on ne peut donc pas réellement parler d'antiferrodistorsions. C'est analogue à ce qui se produit dans le cas du système protoné uniquement, bien que les distorsions soient bien plus faibles. Dans les cas POS₃ et POS₄, il y a une variation entre les deux plans, mais elle n'est pas si importante que dans les cas POS₁ et POS₂, et il y a tout lieu de croire que ces dispositions particulières du dopant et des défauts favorisent l'apparition d'antiferrodistorsions longues distances. Ceci est valable pour les plus gros dopants, en effet, l'indium et l'yttrium ne semblent pas favoriser la propagation des antiferrodistorsions. Un dernier point important à noter, est que les angles de tilt sont systématiquement plus forts dans le plan qui contient le proton, ce défaut est générateur d'antiferrodistorsions. Cependant, dans BaSnO₃, celles-ci ne se propagent, et donc n'existent, que dans le cas où un dopant se trouve dans un plan adjacent.

Ainsi, la formation de liaisons hydrogènes fortes dans le matériau est permise, d'une part quand le dopant est suffisamment gros pour autoriser des distorsions, et d'autre part, quand l'hydroxyle se trouve dans le plan contenant le dopant pour que soit permises les déformations qui vont permettre la stabilisation de la liaison hydrogène. Ainsi, on remarque que de fortes distorsions du réseau modifient considérablement l'environnement du proton. De tels changements devraient pouvoir être déterminés par des moyens expérimentaux. Cela a déjà été entrepris avec succès par des mesures IR sur les composés SrTiO₃ et SrTiO₃ dopé Sc [85] et sur le composé BaZrO₃ [52]. Les larges bandes relatives aux vibrations du proton étant expliqués par la multitude des environnements de l'hydrogène au sein des matériaux déterminés théoriquement. Plus original, Gianicci *et al.* a mené des études EXAFS sur des composés BaCeO₃, BaZrO₃ [35, 36]. Les courbes de distributions radiales des distances interatomiques d'oxygène sont présentées. Du matériau pur au matériau dopé et hydraté, la courbe s'étale, ce qui indique une variation des distances interatomiques importantes lors de l'hydratation. Cependant, il est rare qu'un matériau s'hydrate totalement : dans la pratique, les taux d'hydratation varient énormément. La conséquence de ceci est qu'une mesure expérimentale de type EXAFS enregistre à la fois des informations sur l'environnement des protons, des lacunes d'oxygène et sur l'environnement des deux à la fois. Certaines études soulignent des effets particuliers liés à la proximité des protons et des lacunes. Une mesure expérimentale de type IR ne peut enregistrer que des informations relatives au proton, mais il n'est pas impossible qu'une lacune d'oxygène à proximité de ce dernier n'influence pas le spectre. Néanmoins, l'étalement des informations dans ces deux études s'explique indubitablement par une multitude d'environnements. Nos calculs montrent également une grande variété d'environnements, en fonction de la position du proton ou de la lacune, il est très probable que de telles études expérimentales révèlent des spectres très similaires dans le cas du matériau BaSnO₃ dopé.

Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interactions dopant-proton, sont obtenues de la même manière que les énergies d'interaction dopant-lacune, en respectant la notation de Kröger-Vink, et à partir des énergies totales des structures, corrigées, le cas échéant par la méthode d'alignement de bandes de Zywiez *et al.*. Pour mémoire, l'équation permettant de déterminer cette énergie d'interaction :

$$E_{int}(M'_B, H^\bullet) = E_{tot}(host + M + H; 0) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + H; +1).$$

Tab. 3.5 Données caractéristiques des systèmes dopés et protonés en POS_3 et POS_4 . Les indices des atomes font référence aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & nu- mérotation	Dopants	In	Y	Gd	Sm	La
POS ₃						
	H-O ₂	2,11	2,09	2,11	2,13	2,06
	H-O ₃	2,11	2,16	2,10	2,10	2,24
	$\text{Sn}_1 - \text{O}_2$	2,12	2,13	2,09	2,10	2,15
	$\widehat{\text{O}_2\text{Sn}_1\text{O}_1}$	79,8	79,6	80,6	80,6	79,1
	$\widehat{\text{O}_3\text{Sn}_2\text{O}_1}$	80,2	81,1	79,9	80,1	82,7
	$\widehat{\text{Sn}_1\text{O}_1\text{H}}$	87,7	85,7	88,6	89,3	81,8
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$
	Angle (OH)	7,0	6,7	7,1	6,5	6,4
	Angle (Dop)	2,7	3,8	6,0	5,2	6,7
	Pression (GPa)	-2,5	4,2	4,3	3,5	8,3
POS ₄						
	H-O ₂	2,08	2,03	2,13	2,12	1,93
	H-O ₃	2,10	2,15	2,10	2,09	2,23
	$\text{Sn}_1 - \text{O}_2$	2,08	2,07	2,10	2,10	2,06
	$\widehat{\text{O}_2\text{Sn}_1\text{O}_1}$	79,7	79,1	81,0	80,4	77,6
	$\widehat{\text{O}_3\text{Sn}_2\text{O}_1}$	80,1	80,9	80,3	80,0	82,2
	$\widehat{\text{Sn}_1\text{O}_1\text{H}}$	87,8	86,5	89,9	89,3	80,8
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$	$a^- a^0 a^0$
	Angle (OH)	7,0	7,2	6,7	6,5	8,0
	Angle (Dop)	2,7	2,7	5,7	4,6	6,7
	Pression (GPa)	-2,5	4,2	4,3	3,4	8,3
Proton isolé (MDIso)						
	H-O ₂ = H-O ₃	2,11				
	$\text{Sn}_1 - \text{O}_2 = \text{Sn}_2 - \text{O}_3$	2,08				
	$\widehat{\text{O}_2\text{Sn}_1\text{O}_1} = \widehat{\text{O}_3\text{Sn}_2\text{O}_1}$	80,2				
	$\widehat{\text{Sn}_1\text{O}_1\text{H}} = \widehat{\text{Sn}_2\text{O}_1\text{H}}$	89,6				
	AFD ?	$a^- a^0 a^0$				
	Angle (OH)	5,7				
	Angle	1,5				
	Pression (GPa)	-1,2				

Tab. 3.6 Énergies d'interactions dopant-proton (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaSnO₃. La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywiets a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3	POS4
In	-0,33	-0,31	-0,22	-0,22
Y	-0,21	-0,38	-0,26	-0,19
Gd	-0,36	-0,57	-0,33	-0,31
Sm	-0,46	-0,50	-0,40	-0,37
La	-0,33	-0,83	-0,46	-0,28

De la même façon que précédemment, la seule variable d'une position du proton à l'autre, pour un même dopant est $E_{tot}(host + M + H; 0)$, nous pouvons donc éventuellement relier une modification structurale à une variation de l'énergie totale de la structure. Les énergies d'interaction sont, comme avec les lacunes d'oxygène, toutes négatives : les interactions dopant-proton sont donc stabilisantes. Ces énergies d'interaction reflètent globalement les phénomènes structuraux que nous avons observés plus haut. Ainsi, l'apparition d'une liaison hydrogène forte stabilise le proton en POS2 dans le cas des gros dopants, ce qui est particulièrement remarquable dans le cas du lanthane (-0,83 eV). À l'opposé, l'indium qui est le plus petit dopant présente POS1 comme étant la position la plus stable (-0,33 eV) : il n'est pas assez gros pour engendrer les distorsions structurales suffisantes qui généreront une liaison hydrogène forte en POS2. Cependant, il est suffisamment petit pour permettre en POS1 une liaison hydrogène avec l'oxygène O₂, ce qui explique la stabilisation de cette position. Dans l'ensemble, bien que POS1 génère aussi des liaisons hydrogènes avec les O₃ (indium excepté) il semble que ces liaisons ne soient pas assez fortes pour stabiliser le proton de manière importante dans cette position. Cela se traduit d'ailleurs par des liaisons hydrogène globalement plus longues en POS1 qu'en POS2. En effet, les énergies d'interactions en POS1 ne sont guère plus élevées que dans les cas de POS3 et de POS4. Ceci est d'autant plus surprenant que l'on s'attend à ce qu'une part de cette énergie d'interaction soit de nature électrostatique, avec l'interaction dopant (chargé -1) et proton (chargé +1).

Énergie d'hydratation du matériau

À partir de ces énergies totales calculées, ou directement à partir de ces énergies d'interaction il est possible de déterminer les énergies d'hydratation, dans le cas des défauts isolés (MDIso) ou dans le cas des défauts interagissant (MDInt). Le tableau 3.7 indique les énergies que nous avons déterminées. Dans le cas du MDInt, nous avons pris en considération deux cas. D'abord, le cas classique, consistant à prendre les positions en premier voisin, à la fois de la lacune et du proton. De manière empirique on procède généralement ainsi, puisqu'il est estimé que la position la plus stable est celle qui était la plus proche du dopant, pour des raisons d'interactions électrostatiques. Mais nous avons ici mis en évidence que ce n'est pas le cas pour le matériau BaSnO₃, pour la plupart des dopants utilisés. En plus des positions 1, nous avons donc considéré les énergies d'interactions des positions les plus stables, à la fois dans la situation de départ (le matériau lacunaire) et dans la situation d'arrivée (le matériau protoné). Cela revient à considérer les états qui seront le plus peuplés aux équilibres thermodynamiques à T = 0 K. Ces énergies d'interactions correspondent à la colonne (2) du tableau. Quand elles étaient accessibles, les données expérimentales sont fournies dans la dernière colonne du tableau.

Tab. 3.7 Énergies d'hydratation de BaSnO_3 dopé accepteur (eV/ H_2O). La colonne (1) correspond aux énergies d'hydratation déterminées en considérant les interactions des dopants avec la lacune et le proton en POS1, comme il est d'usage de le faire. La colonne (2) correspond aux énergies d'hydratation correspondant aux positions les plus stables de la lacune et du proton. La colonne (∞) correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque de BaSnO_3 (défauts isolés). Entre parenthèses les valeurs obtenues en tenant compte de la correction de Makov-Payne. Pour comparaison, la dernière colonne correspond aux données expérimentales (ΔH^0) existantes, les concentrations de dopants sont indiquées entre parenthèses.

Dopant	(1)	(2)	(∞)	ΔH^0 (exp)
In	-0,71 (-0,93)	-0,71 (-0,93)	-0,69	[-0,61,-0,82] (12,5%) [97] [-0,67,-0,76] (25%) [97] -0,76 (50%) [81]
Y	-0,69 (-0,91)	-0,70 (-0,92)	-0,69	-0,62 (10%) [57] [-0,51,-0,61] (12,5%) [97] [-0,72,-0,75] (25%) [97] -1,05 (50%) [69]
Gd	+0,40 (+0,18)	-0,02 (-0,24)	-0,69	[-0,44,-0,48] (12,5%) [97] [-0,47,-0,49] (25%) [97]
Sm	-0,16 (-0,38)	-0,14 (-0,36)	-0,69	
La	-0,22 (-0,44)	-1,02 (-1,24)	-0,69	

L'énergie d'hydratation dans le cas du MDIso (défauts placés à l'infini) a été déterminée à -0,69 eV (-0,91 eV avec la correction de Makov-Payne). Cela correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque du matériau, sans prise en compte de l'interaction des défauts avec les dopants. Cette valeur nous sert de référence pour déterminer l'effet favorable ou défavorable des dopants sur l'énergie d'hydratation. Les énergies d'hydratation dans le cas de l'indium et de l'yttrium ne changent pas, ou très peu, suivant que l'on considère les interactions en POS1 ou dans les positions pour lesquelles l'interaction est la plus stabilisante. Elles n'améliorent pas l'énergie d'hydratation dans le cas du MDIso. Les énergies d'hydratation sont dépendantes de la concentration de dopants, la concentration de dopants des énergies rapportées est donc indiquée entre parenthèses dans le tableau.

Les données calculées dans le cas de l'indium sont en excellent accord avec les valeurs déterminées expérimentalement par Wang *et al.* [97]. Elles s'inscrivent dans l'intervalle déterminé par les auteurs (-0,71 eV contre [-0,61,-0,82] eV). Il est intéressant de remarquer que les énergies déterminées expérimentalement évoluent peu avec la concentration d'indium (-0,76 eV (50%) [81]). Cela implique que les énergies d'interaction dopant défauts sont faibles. Ce résultat est plutôt attendu, compte tenu que l'indium interagit faiblement avec les défauts, comme le montre les profils énergétiques plats des énergies d'interaction dopant-défaut calculées et les faibles changements structuraux observés. Les données calculées pour l'yttrium sont également assez proches des valeurs expérimentales, bien qu'il semble qu'elles surestiment ces valeurs. Nous l'avons calculé à -0,70 eV, à une concentration de 10% de dopant elle a été évaluée à -0,62 eV [57] tandis qu'à 12,5% elle devrait être comprise dans l'intervalle [-0,51,-0,61] eV. À plus haute concentration de dopant l'énergie d'hydratation augmente de manière bien plus marquée que dans le cas de l'indium : à 25 % elle est incluse dans l'intervalle [-0,72,-0,75] [97] et à 50 % elle atteint -1,05 eV [69]. Il est intéressant de remarquer que les profils énergétiques de l'yttrium n'étaient pas plats, comme dans le cas de l'indium, mais qu'au contraire, certaines positions des défauts (POS2) étaient nettement plus stables

que d'autres, une conséquence de l'apparition de plus fortes distorsions au moins dans le cas hydraté. En revanche, les données expérimentales pour le gadolinium indiquent clairement que le calcul n'a pas fourni les bonnes valeurs. Il serait intéressant d'obtenir des données en utilisant des méthodes de modélisations plus appropriées (GGA+U).

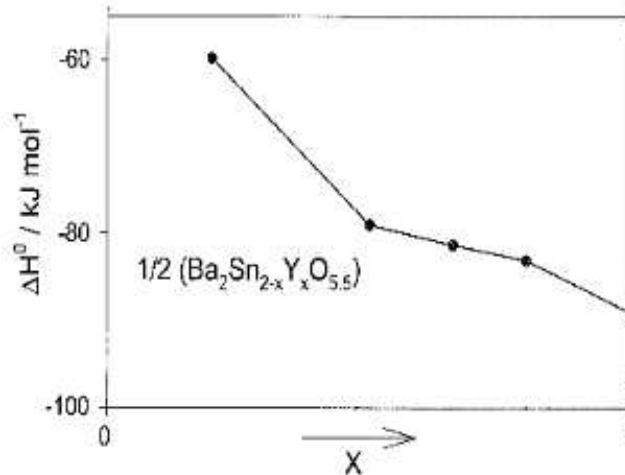


Fig. 3.4 Variation de l'enthalpie d'hydratation du matériau $1/2(\text{Ba}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{6-x/2})$ en fonction de la concentration de dopants [57].

La prise en compte des positions les plus stables augmentent considérablement les énergies d'hydratation dans le cas du gadolinium et du lanthane. Les valeurs passent respectivement de +0,40 à -0,02 eV pour le gadolinium et de -0,22 à -1,02 eV pour le lanthane, soit des décalages respectifs de -0,42 et de -0,80 eV. Le samarium présente également un décalage mais dans l'autre sens : en considérant les interactions les plus stables l'énergie d'hydratation diminue, en raison d'une interaction dopant-lacune bien plus stable en POS2. Le gadolinium et le samarium présentent tous deux de très basses énergies d'hydratation, ceci est une conséquence de leurs fortes interactions stabilisantes avec les lacunes d'oxygène : l'état initial est trop stable. Le lanthane, si l'on considère les interactions les plus fortes présente une bonne énergie d'hydratation, pourtant, comme les autres Terres Rares, son interaction avec la lacune d'oxygène est également très stabilisante. Cela est dû à la très forte interaction que ce dopant génère avec le proton en POS2.

3.1.3 Discussion des résultats

Comparaison des énergies d'hydratation avec BaZrO_3

Les énergies d'hydratations ont été déterminées par Björketun *et al.* [11] via l'étude du matériau BaZrO_3 dopé Ga, Sc, In, Y, Gd et Nd, à une concentration de 12,5% également mais en ne considérant que les interactions POS1. Cette étude a été menée dans les mêmes conditions que la nôtre : calcul DFT, fonctionnelle GGA, supercellule $2 \times 2 \times 2$ et travaux réalisés à partir du paramètre de maille théorique de BaZrO_3 . L'énergie d'hydratation intrinsèque a été déterminée à -0,79 eV, et prenant en compte l'interaction des défauts avec le dopant, les énergies d'hydratation sont respectivement de -0,86, -0,89, -0,57, -0,60, -0,51 et -0,29 eV. Une tendance à la diminution de l'affinité du matériau avec l'eau quand le rayon du dopant augmente donc. Le rayon de Shannon du zirconium est de 0,72 Å, soit 0,03 Å de plus que celui du Sn. *A priori*, on pourrait donc s'attendre à des résultats assez proches entre ce matériau et BaSnO_3 , bien que le paramètre de maille varie de manière assez importante (4,25 Å contre

4,16 pour BaSnO_3 en GGA). Pourtant, on constate que les énergies d'hydratation varient bien plus que dans le cas de BaSnO_3 . Ainsi, dans le cas de BaSnO_3 dopé à l'indium et de l'yttrium l'énergie d'hydratation est approximativement la même ($\approx -0,70$ eV) que dans le cas des défauts isolés. C'est un résultat qui semble compréhensible : l'indium et l'yttrium interagissent modérément avec les défauts. Leur taille respective n'autorise pas de déformation importante à même de générer des liaisons hydrogènes importantes. Dans le cas de BaZrO_3 , les énergies d'hydratation diminuent comparées à l'énergie d'hydratation intrinsèque du matériau, et ce, de manière assez sensible ($\approx -0,60$ eV). Cette différence de comportement entre ces deux matériaux hôte pourrait s'expliquer par un état lacunaire plus stable, ce que semblent indiquer les auteurs, ou encore par un état final protoné moins stable. Dans tous les cas, on met ici en avant une différence de comportement entre zirconates et stannates. En ce qui concerne le gadolinium, il semble que le comportement de ces matériaux soit là encore très différent, en considérant les interactions POS1, le gadolinium fournit une énergie d'hydratation de +0,40 eV pour BaSnO_3 , c'est à dire que le matériau dopé Gd ne s'hydraterait pas. En revanche, avec le composé BaZrO_3 , l'énergie d'hydratation est raisonnable : -0,51 eV. Si en considérant les interactions les plus stables on améliore nettement le résultat (-0,02 eV) dans le cas de BaSnO_3 , on reste tout de même très éloigné de cette valeur. Qui plus est, le samarium présente lui aussi de faibles énergies d'hydratation ($\approx -0,15$ eV) : les stannates dans le cas des dopants terres rares semblent donner de bien plus faibles énergies d'hydratation que dans le cas des zirconates. Ceci est à relativiser, car nous observons également que le néodyme présente une énergie d'hydratation assez faible au sein de BaZrO_3 (-0,29 eV). Qui plus est, ces énergies d'hydratation n'ont pas été calculées en POS2, or il se pourrait que certaines positions de la lacune ou de l'oxygène soit bien plus stable dans d'autres positions. Ainsi, lors d'une publication plus récente, les auteurs indiquent que la position 2 du proton est plus stable, faiblement certes, que la position 1 dans le cas de l'yttrium (de -0,01 eV) et du gadolinium (de -0,05 eV) [12]. Néanmoins, ces stabilisations sont extrêmement faibles comparées à celles obtenues pour les mêmes dopants avec BaSnO_3 : -0,16 eV pour l'yttrium et de -0,21 eV pour le gadolinium. Nous avons vu plus haut qu'une telle stabilisation était la conséquence de forts réarrangements structuraux permis à proximité du dopant : il semble que ce soit une propriété du stannates.

Discussion de la stabilisation en POS2

Les distorsions structurales que nous avons observées nous ont amené à relier la stabilisation importante qui a lieu en POS2 à une distorsion structurale importante générant une forte liaison hydrogène en POS2. Cette explication est raisonnable, mais nous avons souhaité tenir compte d'une autre explication possible : l'éloignement des défauts du dopant correspond à un rapprochement de ce défaut aux dopants images, ceci est illustré figure 3.6, le tableau 3.8 récapitule les distances aux dopants images. Les distances sont fonction du paramètre de maille "a" de la structure idéale. Ceci est faux dans la réalité, après optimisation de géométrie, les distances varient beaucoup, mais cela sert de base pour imaginer le rapprochement. Comme on peut le constater en traitant le cas de la lacune par exemple, l'éloignement de la lacune correspond à des rapprochements à des dopants images. Certes, les distances ne sont pas aussi courtes que les plus courtes distances de POS1 (0,50 et 1,50 a), mais elles sont plus nombreuses pour POS2 ($2 \times 1,12$ et $2 \times 1,80$ a) et POS3 ($4 \times 1,50$ a). Et il en va de même pour le proton, à la différence que les distances varient sensiblement, dû au fait qu'il n'occupe pas exactement le site d'oxygène, et dû à l'orientation spécifique. Néanmoins, le constat est le même, l'éloignement au dopant constitue un rapprochement aux dopants images, plus nombreux. Dans la pratique, on considère souvent l'interaction électrostatique entre le do-

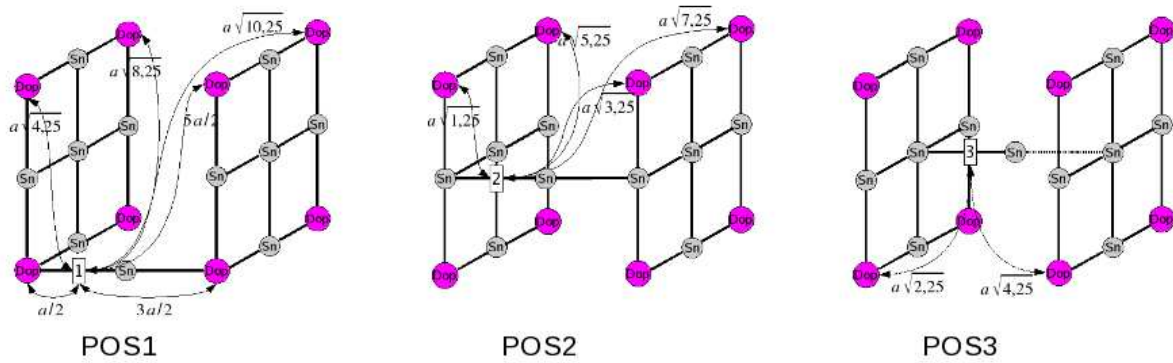


Fig. 3.6 Illustration des interactions avec les plus proches dopants images, générés par translation de la maille. Pour plus de clarté, seuls les plus proches dopants, certains étains et la lacune d'oxygène ont été représentés. Seules les distances asymétriques sont indiquées, elles sont précisées dans le tableau 3.8. La lacune est représentée ici, mais les groupement hydroxyles sont en fait précisément sur les mêmes emplacements. Les positions 2 et 3 du proton étant portées par le même oxygène (rotation de 90° entre les deux protons).

pant et les défauts comme étant l'interaction prédominante au sein de matériau conducteur protonique. Si tel était le cas, la position 1 des défauts serait toujours la plus stable, or nous avons observé que ce n'était pas le cas. Nous avons précédemment remarqué que les fortes distorsions structurales liées à la taille du dopant qui ont lieu dans le plan contenant le dopant et l'hydroxyle, amènent à l'abaissement de l'énergie quand le proton occupe la position 2. Mais nous avons également déterminé, à la fois pour les lacunes et pour le proton que les énergies d'interactions étaient plus stable en POS3 ou POS4 ou de même ordre de grandeur que POS1, ce qui est inattendu. Afin d'expliquer un tel phénomène, nous pensons que les dopants images pourraient aussi avoir un rôle dans cette stabilisation, tant du point de vue d'une interaction électrostatique que d'une interaction élastique ou d'une augmentation de la basicité des oxygènes.

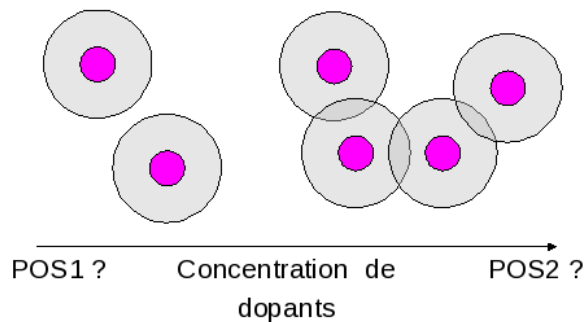


Fig. 3.5

Ceci peut-être illustré par la figure 3.5 qui indique qu'en s'éloignant de POS1 on entre un peut-être un peu plus dans les sphères d'interactions des dopants images. De manière générale, cet effet est connu et correspond à la variation d'enthalpie en fonction de la concentration de dopants (figure 3.4). Dans l'idée de déterminer quel peut être l'impact de ces dopants images sur les énergies d'interactions, nous avons décidé de mener des calculs sur de plus grandes mailles, telles que des mailles $3 \times 3 \times 3$. L'idéal aurait été de réaliser ces calculs par l'intermédiaire du logiciel ABINIT,

mais des supercellules $3 \times 3 \times 3$ auraient demandé beaucoup trop de temps de calculs avec ce programme. C'est la raison pour laquelle nous sommes passés au programme SIESTA (cf. chapitre suivant), et, afin de pouvoir comparer les données entre-elles, les calculs ont été réalisés également sur des supercellules $2 \times 2 \times 2$.

Tab. 3.8 Distances approximatives séparant les défauts des proches dopants images, et leurs multiplicités entre parenthèses. "a" correspond au paramètre de maille de BaSnO_3 , on ne tient pas compte ici des réarrangements structuraux qui ont lieu lors de l'optimisation de géométrie. Entre parenthèse, les positions du proton correspondant très approximativement aux mêmes distances. Dans le cas du proton, POS₂ et POS₃ sont portées par le même atome d'oxygène, seule l'orientation diffère, c'est pourquoi ils sont tous les deux dans la même colonne ; à cause de cette orientation les multiplicités subissent une levée de dégénérescence en $a = a + \text{eps}$ et $a = a - \text{eps}$.

POS ₁ (POS ₁)	POS ₂ (POS ₂ & POS ₃)	POS ₃ (POS ₄)
(1) \times 0,50 a	(2) \times 1,12 a	(4) \times 1,50 a
(1) \times 1,50 a	(2) \times 1,80 a	(4) \times 2,06 a
(4) \times 2,06 a	(4) \times 2,29 a	
(4) \times 2,50 a	(4) \times 2,69 a	
(4) \times 2,87 a		
(4) \times 3,20 a		

3.2 Dynamique du proton à 12,5% de dopants

Afin d'étudier la dynamique du proton au sein du système, nous avons vu dans la partie détails des calculs qu'il était nécessaire d'obtenir deux types d'information. D'abord, une énergie d'activation, qui correspond à la différence d'énergie entre une position stable et une position de col. Ensuite une fréquence d'attaque, qui "condense" une partie des informations dynamiques relatives au proton en position stable et en position de col. Nous avons précédemment recueilli les énergies totales des structures avec l'hydrogène en position stable, il nous reste à recueillir des informations sur la dynamique du proton dans les positions de col. Nous n'avons jusqu'à présent aucune information sur ces positions de col, il convient donc de commencer par les définir.

De manière générale, au cours du déplacement d'une espèce atomique, la position de col correspond à un état dans lequel la structure atteint un maximum énergétique au cours du déplacement le long d'un chemin défini par une "coordonnée de réaction". L'écart entre ce maximum énergétique et l'énergie de la position stable correspond à l'énergie qu'il faut apporter au système pour que l'élément puisse effectuer le déplacement. Dans le cas d'un proton : des positions pour lesquelles le proton se retrouve rigoureusement entre deux positions stables, énergétiquement parlant. De telles positions sont aisées à déterminer dans des conditions de symétrie : la position de col du proton se trouve à distance égale de deux oxygènes voisins, si il s'agit d'un saut ou à un angle de $+45^\circ$ si il s'agit d'une rotation. Dans une supercellule $2 \times 2 \times 2$ il existe de nombreuses symétries, et tous les sauts $\text{POSi} \rightarrow \text{POSi}$ sont sur un élément de symétrie. C'est un avantage car ABINIT conserve les symétries d'un système au cours des optimisations de géométrie. Il est donc aisé d'obtenir des informations sur ces cols en position de haute symétrie. Mais de nombreux sauts ne sont pas symétriques et impliquent des calculs sous contraintes pour déterminer, par extrapolation les informations relatives à ces positions de col.

Pour obtenir les informations dynamiques sur le proton des calculs de modes de vibrations, ou calcul de réponse linéaire ont été menés. Dans chacune des positions de col symétrique nous avons réalisé un calcul de fréquence partiel, centré sur l'atome d'hydrogène. En principe, un calcul de fréquence est obtenu en calculant la dérivée seconde de l'énergie par rapport à tous les déplacements atomiques possibles. Avec une supercellule de

40 atomes, c'est un calcul lourd. Dans nos cas, nous avons réalisé des calculs de fréquence partiels centrés sur le proton : c'est à dire que seule la dérivée seconde de l'énergie par rapport au déplacement du proton dans les trois directions et par rapport au déplacement des autres atomes dans toutes les directions a été effectuée. Bilić *et al.* [7] ont montré qu'une telle approximation influait peu sur les calculs des modes de vibration impliquant l'hydrogène.

Dans les cas de supercellules contenant le proton et le dopant, de charge nulle donc, aucune correction de réaligement de bandes (Zywietz *et al.* [105]) n'a été appliquée. Cependant, il reste le cas du proton non-interagissant avec le dopant, qui est réalisé sur une maille chargée +1. Dans le cas de l'énergie d'activation, cela ne pose pas de problème particulier, étant donné que l'énergie d'activation correspond à la différence entre deux états de même nature : la correction s'annule. Nous avons également fait l'approximation qu'il y avait une compensation dans le cas de la fréquence d'attaque. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.9.

3.2.1 Déplacements symétriques du proton

L'énergie d'activation et la fréquence d'attaque intrinsèque du saut du proton dans BaSnO₃ sont respectivement de 0,36 eV et de 1071 cm⁻¹. Comme attendu, l'énergie d'activation de la rotation du proton est sensiblement plus faible que celle du saut, à 0,20 eV. Björketun *et al.* [12] les ont déterminées à respectivement 0,20 et 0,16 eV dans le cas de BaZrO₃ et dans le cadre de la GGA PW91. Les valeurs sont donc légèrement plus élevées dans le cas de BSO, ce qui implique que intrinsèquement, BZO est un meilleur conducteur ionique que BSO.

Mais ces résultats ne tiennent pas compte de la présence des dopants et de leurs effets sur cette conduction protonique. Dans un premier temps, ces effets sont pris en considération par l'intermédiaire des sauts symétriques en présence d'un dopant. De manière générale, la présence d'un dopant conduit à l'augmentation de cette énergie d'activation ainsi que de la fréquence d'attaque, mais dans des proportions qui dépendent du dopant. Ainsi, dans les cas de l'indium et de l'yttrium cette augmentation est faible et comprise entre 0,01 et 0,10 eV dans le cas de l'énergie d'activation et est inférieure à 100 cm⁻¹ pour le préfacteur. Ces informations ne sont pas exhaustives car il manque les sauts asymétriques, mais elles indiquent néanmoins que ces dopants semblent ne pas modifier de manière importante les propriétés intrinsèques du matériau. Ceci va de pair avec les faibles distorsions structurales engendrées pour ces deux dopants. Les terres rares présentent des aspects différents. Les énergies d'activation sont plus importantes, elles atteignent dans le cas du saut POS₂ → POS₂ des valeurs supérieures à 0,60 eV (Gd, La) : ceci est à mettre en relation avec les fortes liaisons hydrogènes qui apparaissent quand le proton est en position 1 et 2. Néanmoins, on constate déjà une plus grande inhomogénéité des énergies d'activation. Les fréquences d'attaques augmentent également pour ces positions, bien que les variations sont dans un ordre de grandeur qui n'est pas suffisant pour influencer de manière drastique le coefficient de diffusion. Les sauts POS₃ → POS₃ et POS₄ → POS₄ présentent encore des énergies d'activation élevées, bien qu'elles soient sensiblement plus éloignées du dopant principal (nous avons vu plus haut qu'en s'éloignant du dopant les défauts se rapprochent en fait des dopants images). Bien que les distorsions étaient affaiblies à ces distances du dopant, il semble qu'elles soient suffisantes pour générer un effet notable sur les énergies d'activation.

Les énergies d'activations ont aussi été déterminées dans le cas de la rotation symétrique 1 → 1. Dans tous les cas, ces énergies d'activations sont systématiquement plus faibles que dans le cas des sauts. Elles sont de 0,18 eV dans le cas de l'indium et de l'yttrium ; et malgré la présence d'une liaison hydrogène assez forte dans le cas de POS₁, elles ne sont que de 0,02 et 0,16 eV pour Sm et La. C'est d'autant plus surprenant qu'on peut penser que les liaisons

Tab. 3.9 Énergie d'activation (E_a , en eV) et fréquences d'attaque (ν , en cm^{-1}) correspondant aux sauts symétriques $\text{POS}_i \rightarrow \text{POS}_i$ et de la rotation symétrique $\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_1$. L'énergie d'activation et la fréquence d'attaque du proton isolé (propriétés intrinsèques de BaSnO_3) sont de respectivement 0,36 eV et de 1071 cm^{-1} .

Dopant		saut				rotation
		1 \rightarrow 1	2 \rightarrow 2	3 \rightarrow 3	4 \rightarrow 4	1 \rightarrow 1
In	E_a	0,39	0,42	0,37	0,37	0,18
	ν	1139	1129	1079	1085	
Y	E_a	0,46	0,40	0,36	0,38	0,18
	ν	1100	1124	1080	1083	
Gd	E_a	0,51	0,63	0,43	0,41	0,11
	ν	1173	1281	1043	1079	
Sm	E_a	0,20	0,40	0,48	0,39	0,02
	ν		1223			
La	E_a	0,64	0,65	0,42	0,49	0,16
	ν	1241	1274	1095	1141	

hydrogènes, même si elles sont bien plus faibles en position 1 qu'en position 2, sont à même de contraindre le proton dans le plan d'oxygène et ne favorisent pas la rotation.

3.2.2 Déplacements asymétriques du proton

Tous les déplacements du proton ne sont pas symétriques, il en va ainsi des sauts POS_1 vers POS_2 et POS_3 vers POS_4 , ainsi que des rotations POS_2 vers POS_3 et POS_4 vers POS_4 . Les positions de col ne sont pas situées sur des éléments de symétrie, ce qui complique considérablement les calculs permettant de déterminer les informations relatives à la dynamique du proton. Dans de tel cas, on procède en imposant une coordonnée de réaction : il s'agit de contraindre le déplacement du proton entre deux atomes d'oxygène. Pour cela, on contraint la projection sur un axe d'une distance OH donnée pour différentes positions du proton sur un chemin réactionnel allant d'une position stable à une autre. Pour chacune des distances OH nous obtenons une énergie totale. Par extrapolation on détermine la position de col : elle correspond au maximum énergétique obtenu le long du chemin réactionnel suivi. C'est ainsi que nous avons procédé pour le saut de POS_1 vers POS_2 . C'est le saut le plus intéressant, car ces deux positions se stabilisent beaucoup avec l'apparition d'une liaison hydrogène. Il est donc intéressant de déterminer dans quelle mesure ces liaisons hydrogènes sont un frein à la mobilité du proton.

La figure 3.7 présente l'évolution de l'énergie relative en fonction de la coordonnée de réaction (composante Y de la distance OH), telle qu'elle est représentée sur le schéma à droite du graphique. La position la plus stable est mise par convention à 0,0 eV. On voit très nettement sur ce graphique que la position la plus stable est la position 2, pour tous les dopants, sauf dans le cas de l'indium. Cependant, dans le cas de l'indium, les positions 1 et 2 sont très proches en énergie. Quand on éloigne le proton du dopant, on constate que l'énergie augmente : la structure se déstabilise et on s'oriente progressivement vers la position de col, qui est obtenue au pas 4, 5 ou 6. Dans le cas de l'indium, de l'yttrium et du samarium, la variation de l'énergie n'est pas monotone : les réarrangements atomiques autorisent une relaxation importante du système. Ainsi, la contrainte suivant y n'implique pas nécessairement une augmentation de la distance OH, puisque la composante de cette distance suivant x peut

diminuer. Le système résultant pouvant donc se stabiliser comparativement à la position précédente. La contrainte appliquée ne conduit pas nécessairement une augmentation monotone de l'énergie en fonction de cette contrainte, néanmoins, elle conduit inéluctablement à conduire le proton vers sa position de col.

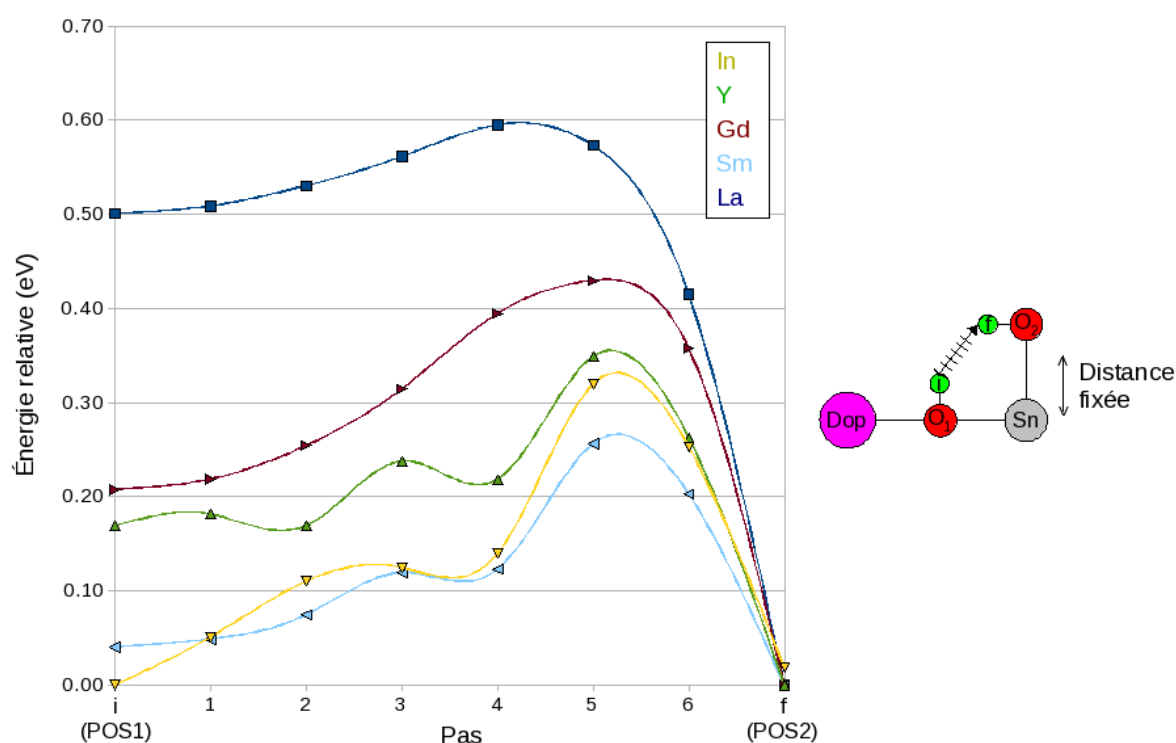


Fig. 3.7 Profil énergétique le long d'un chemin allant de la position 1 du proton à la position 2. Le schéma sur la droite présente la contrainte géométrique qui a été imposée au système : la composante y de la distance OH initiale. Le profil a été obtenu en déplaçant progressivement le proton le long d'une droite allant de POS1 à POS2.

L'asymétrie est responsable du dédoublement des énergies d'activation. Suivant que le proton se trouve en position 1 pour aller en direction de la position 2 ou en position 2 pour aller en direction de la position 1, l'énergie d'activation n'est pas identique. Le saut d'une position stable vers une position moins stable implique qu'il faille dans un premier temps combler l'écart énergétique entre les deux structures. Cet écart peut être important, notamment dans le cas du lanthane où il atteint 0,50 eV, mais aussi dans les cas des gadolinium et yttrium où il atteint respectivement 0,21 et 0,17 eV. Après avoir comblé cet écart, il faut franchir une barrière d'énergie, qui est présente systématiquement. Il est remarquable que si l'on se réfère à la position de plus haute énergie (la moins stable donc), cette barrière d'énergie est particulièrement faible, le tableau 3.10 indique que la barrière énergétique la plus élevée et de 0,23 eV, indium excepté. Dans le cas de l'indium il faut considérer la position 2 qui est la plus stable, l'énergie d'activation étant alors de 0,32 eV. Ces barrières sont plus faibles (In), voire bien plus faibles que la barrière énergétique de saut dans le cas du défaut isolé (0,36 eV). En fait, il semble que la barrière énergétique soit d'autant plus faible que la structure est plus stable en POS2. Ainsi, le lanthane qui est beaucoup plus stable avec le proton en POS2 présente une très faible énergie d'activation pour le déplacement de l'hydrogène de POS1 à POS2 : 0,09 eV. Pour le gadolinium et l'yttrium il en va de même : respectivement 0,22 et 0,19 eV comme barrière énergétique. Tout se passe comme si le proton était attiré vers

la position 2. De toute évidence, lors d'une montée en température, un proton en position 1 possèdera d'abord suffisamment d'énergie pour se retrouver en position 2, dans laquelle il sera ensuite piégé. Seul le samarium présente une barrière d'énergie $\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_2$ relativement basse alors que la structure avec l'hydrogène en POS_2 est peu stabilisée par rapport à la structure où l'hydrogène est en POS_1 . À l'opposé, les sauts allant des positions les plus stables vers les positions les moins stables, POS_2 vers POS_1 requièrent bien plus d'énergie. Il faut ainsi fournir bien plus d'énergie pour permettre le passage du proton de POS_2 vers POS_1 dans le cas du lanthane et du gadolinium (0,59 et 0,43 eV) que dans le cas où le défaut protonique est isolé du dopant. Le samarium, l'indium et l'yttrium, n'augmentent pas l'énergie d'activation du matériau. Au contraire même, dans le cas de l'indium et du samarium. Lors de l'étude structurale, nous avons remarqué que l'indium et l'yttrium ne modifiait pas de manière importante la structure du matériau, ainsi, ils pourvoient de bonnes énergies d'hydratation et ils fournissent ici de bonnes énergies d'activation. C'est un résultat assez attendu comme le souligne Kreuer *et al.* [57] : il est préférable d'utiliser des dopants qui ont un rayon de Shannon du même ordre de grandeur, voir un peu plus grand que l'élément qu'ils substituent pour avoir de bonnes propriétés cinétiques. Cela étant, les très favorables énergies d'activation du samarium ne s'expliquent pas par l'absence de distorsion structurales, au sein du matériau, mais sont peut-être une conséquence de leur distribution à longue portée, que nous avons mis en évidence ultérieurement également.

Dans tous les cas, cette asymétrie générée par la présence du dopant explique le dédoublement des énergies d'activations, même si ce dédoublement se traduit par un très faible écart énergétique, dans les cas de l'indium et du samarium notamment. Si on attribue la différence énergétique entre POS_1 et POS_2 aux distorsions structurales locales et donc à un effet de taille du dopant, alors cet effet de taille est aussi responsable des hautes énergies d'activation et donc du piégeage des protons en POS_2 . Les sauts POS_1 vers POS_2 et POS_2 vers POS_1 , se réalisent suivant la direction de la liaison hydrogène qui sont marquées dans ces deux positions. Cette liaison hydrogène stabilise le proton dans sa position, et en même temps l'attire davantage vers l'autre position. Il résulte de ceci qu'en position 1, le proton, en étant attiré vers la position 2 plus stable ne franchit pas un chemin de très haute énergie. À l'inverse, quand le proton est en position 2, cette liaison hydrogène qui le stabilise tant ne favorise pas le déplacement POS_2 vers POS_1 . Néanmoins, ces sauts asymétriques sont plus favorisés que leurs équivalents symétriques. Ainsi, le saut POS_1 vers POS_2 présente une énergie de col plus basse que le saut $\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_1$. Il en va de même pour le saut $\text{POS}_2 \rightarrow \text{POS}_1$ et le saut $\text{POS}_2 \rightarrow \text{POS}_2$. Seule la rotation POS_1 vers POS_1 a une plus basse énergie d'activation. Ainsi, on remarque que dans tous les cas, les positions les plus stables s'entourent des barrières les plus hautes en énergie, puisque pour permettre les déplacements de cette position à la suivante, un écart énergétique initial est à combler. C'est donc ainsi qu'un dopant piège un proton dans son entourage, et dans le cas présent, les gros dopants, par les distorsions structurales qu'ils entraînent. Une autre étude très intéressante à mener serait de déterminer l'énergie d'activation de la rotation asymétrique de POS_2 vers POS_3 , qui permettrait de déterminer dans quelle mesure les liaisons hydrogènes contiennent le proton dans le plan. Nous ne l'avons pas entrepris, faute de temps.

Tab. 3.10 Énergies d'activation des sauts $POS_1 \rightarrow POS_2$ et $POS_2 \rightarrow POS_1$ déterminées à partir de l'extrapolation des énergies obtenues sous contraintes (figure 3.7).

Saut	In	Y	Gd	Sm	La
Dopant					
$POS_1 \rightarrow POS_2$	0,34	0,19	0,22	0,23	0,09
$POS_2 \rightarrow POS_1$	0,32	0,36	0,43	0,27	0,59

3.3 Étude préliminaire du matériau dopé à 25%

Le matériau lacunaire a été étudié à une concentration de 25% de dopants : les calculs à fortes concentrations de dopants ont été réalisés dans des supercellules $2 \times 2 \times 2$, en substituant deux étains par deux atomes de lanthane dans une supercellule idéale de $BaSnO_3$. Simultanément, une lacune d'oxygène était également introduite de manière à conserver la neutralité du système. Ainsi, il existe de multiples possibilités d'agencer les défauts les uns par rapport aux autres. Nous avons mené une étude exhaustive et réalisé les calculs sur l'ensemble des configurations possibles, celles-ci sont présentées figure 3.8. Dans une supercellule $2 \times 2 \times 2$, vous avez la possibilité de mettre deux dopants en premiers voisins (F), en second voisin (S) ou en troisième voisin (T). Dans la supercellule, cela correspond respectivement à disposer les dopants suivant : une des directions, la diagonale d'une face ou suivant la diagonale du cube. Ces différentes configurations de dopants sont à l'origine de changements de symétrie qui vont différencier les atomes d'oxygène les uns par rapport aux autres. Il existe ainsi 5 types d'atomes d'oxygène différents pour une configuration de dopants en premier voisin, 4 quand les dopants sont en second voisin et 2 quand ils sont en troisième voisin. En tout, il existe 11 configurations possibles.

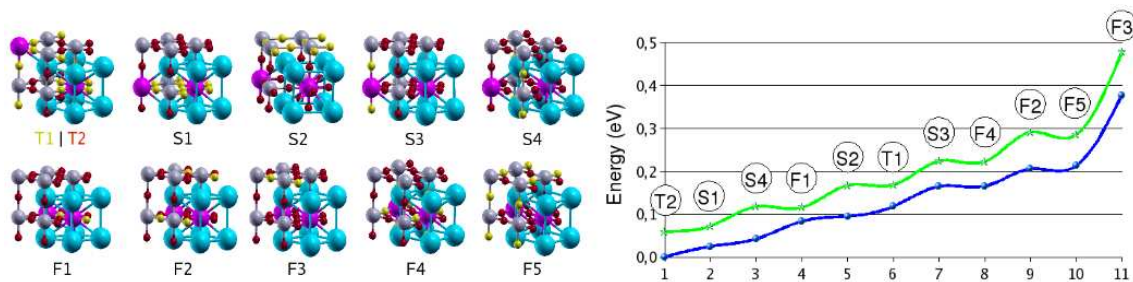


Fig. 3.8 À gauche, représentation des différentes structures, avec les lanthanes disposés en premier voisin (Fi), en second voisin (Si) et en troisième voisin (Ti). Les atomes de baryum sont représentés en bleu, les atomes d'étain en gris, les lanthanes en violet, tandis que les atomes d'oxygène sont représentés en jaune et en rouge. En jaune, il s'agit d'un des oxygènes équivalents qui a été enlevé pour former la lacune d'oxygène. À droite, le graphique représente la variation des énergies totales relatives en bleu, et en vert la variation des énergies libres (eV/(cellule de 5 atomes)).

Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été relaxés. Les optimisations de géométrie ont conduit à une augmentation du volume de la supercellule comprise entre 3 et 4%. Cette évolution était attendue, compte tenu que le lanthane est un gros dopant. Le rayon ionique de Shannon de La est de 1,03 Å, à titre de comparaison, celui de l'étain est de 0,69 Å. Cependant, la dilatation varie en fonction de la position qu'occupe la lacune d'oxygène : entre deux dopants (F1) elle est de 2,7% seulement, tandis qu'entre un dopant et un étain elle

est comprise entre 3,2% et 3,4%, et enfin dans le cas où elle est comprise entre deux étains elle est supérieure à 3,4%.

Les énergies totales relatives, ainsi que les énergies libres sont rapportées dans le tableau 3.11 et dans le graphique figure 3.8. L'énergie libre a été déterminée en prenant en compte la variation de volume ($+P \Delta V$) ainsi que de la variation de l'entropie de configuration à 300 K ($-T \Delta S$). Comme on le constate sur le graphique et dans le tableau indiquant les valeurs, cela ne produit pas de changements majeurs : l'ordre de stabilité des configurations n'est pas changé. L'effet le plus important sur la déstabilisation est la variation de volume ($+P \Delta V$). Ainsi, la prise en compte de l'entropie et de la variation de volume à très peu d'effet sur la configuration F1 qui possède une lacune d'oxygène entre deux La, et qui présente la plus faible dilatation de la structure (2,7%).

Tab. 3.11 Énergie relative et énergie libre relative des différentes configurations (eV/(cellule de 5 atomes) ainsi que la dilatation des structures.

Configuration	T2	S1	S4	F1	S2	T1	S3	F4	F2	F5	F3
Énergie	0,00	0,02	0,04	0,08	0,10	0,12	0,16	0,17	0,21	0,21	0,38
E + PV - TS_{config}	0,06	0,07	0,12	0,12	0,17	0,17	0,22	0,22	0,29	0,28	0,48
Dilatation	3,4	3,2	3,7	2,7	3,7	3,2	3,4	3,4	3,9	3,7	4,1

La configuration la plus stable est la configuration T2, elle correspond à la disposition dans laquelle les dopants sont les plus éloignés entre eux, suivant la diagonale [111] du cube. Cette structure est suivie d'assez près en énergie par des configurations en second voisin et par la configuration en premier voisin F1. Il semble que le complexe formé avec une lacune d'oxygène entre deux dopants soit relativement stable en dépit de la proximité des dopants, les autres structures, avec un dopant en premier voisin sont toutes beaucoup moins stables. Exception faite du cas F1, ceci témoigne du fait que, comme il a été décrit par Björketun *et al.* [11], les dopants ont tendance à s'éloigner les uns des autres. Ceci est probablement une conséquence de la charge qu'ils portent, mais aussi, peut-être, un moyen de minimiser l'énergie d'interaction élastique, du moins dans le cas de gros dopants.

3.4 Conclusion

Au cours de cette partie, des énergies d'interaction et d'hydratation ont été calculées, à une concentration de 12,5% de dopant. Cette précision a son sens, il a en effet été remarqué que la concentration des dopants, (dans la mesure où ces derniers modifient la basicité des oxygènes, ce qui n'est pas toujours le cas) influe sur l'énergie d'hydratation. Dans le cas de l'indium, les données calculées sont proches des récentes données expérimentales déterminées par Wang *et al.* [97]. Dans le cas de l'yttrium, des études ont mis en évidence une forte dépendance de la concentration de l'yttrium sur l'énergie d'hydratation [57,97]. Au regard de nos données, nous pouvons affirmer avoir un bon accord entre la théorie et les données expérimentales à cette concentration de dopants pour ce dopant. Ces deux dopants, In et Y permettent une bonne énergie d'hydratation à cette concentration.

Nous avons également mis en évidence un effet de taille des gros dopants sur la stabilisation du proton, notamment sur les oxygènes second voisin. Ces éléments, de par leur taille distordent le réseau local d'oxygène et permette l'apparition de liaisons hydrogène pouvant être très marquées. Ces liaisons existent aussi en PO_4 , mais sont géné-

ralement beaucoup plus fortes en position 2, ce qui stabilise beaucoup le proton dans cette position. Cette stabilisation concerne principalement les gros dopants, les terres rares donc. Malheureusement, les lacunes d'oxygènes sont également très stabilisées également par ces éléments, ce qui ne permet pas d'obtenir de bonnes énergies d'hydratations, en dépit de l'effet structural stabilisant les protons dans certaines positions. Néanmoins, il faut mentionner le cas particulier du lanthane, le plus gros dopant (qui n'est pas vraiment une terre rare) qui présente une très forte énergie d'hydratation dans le cas où l'on considère les interactions dopant-défauts les plus fortes. Malheureusement, il est vraisemblable que les gros dopants ne soient pas stables sur le site B de la pérovskite BaSnO_3 , en effet, il est attendu qu'ils aillent préférentiellement se placer sur le site A, plus spacieux [97]. Pour cette raison il y a fort à parier que les données expérimentales manqueront pour valider ces données.

L'étude de la dynamique du proton dans ce système a également été menée. L'ensemble des positions symétriques ont été étudiées, et les sauts $\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_2$ et $\text{POS}_2 \rightarrow \text{POS}_1$, asymétriques ont aussi été étudiés. En principe, on s'attend à une interaction électrostatique prédominante dans le déplacement du proton, et donc un piégeage sur l'atome premier voisin du dopant. Nous observons, au contraire, une sorte d'environnement complexe ou des liaisons hydrogènes générées par la proximité au dopant stabilise et piège le proton en position 2, en dépit des interactions électrostatiques supposées. Pour les gros dopants, samarium excepté, ce piège est clairement mis en évidence. Dans le cas des dopants indium et yttrium, il n'y a pas d'importantes modifications des énergies d'activation. Ces dopants modifient donc peu les propriétés intrinsèques du matériau BaSnO_3 . Ils présentent une bonne énergie d'hydratation sans piéger drastiquement le proton. Pour être exhaustif, il manque les données concernant les rotations asymétriques $\text{POS}_2 \rightarrow \text{POS}_3$ et $\text{POS}_4 \rightarrow \text{POS}_3$ et le saut $\text{POS}_3 \rightarrow \text{POS}_4$. Pour ces deux derniers déplacements, on s'attend à des valeurs se rapprochant de celles des défauts isolés, mais le cas de la rotation $\text{POS}_2 \rightarrow \text{POS}_3$ reste à étudier. La barrière énergétique qui est reliée à ce déplacement quantifiera l'aptitude du proton à se mouvoir hors du plan contenant l'hydroxyle et le dopant, et de surcroît la capacité du proton à se mouvoir à longue distance. Si cette barrière d'énergie est élevée, ce qui semble être le cas pour les gros dopants (il faut dans tous les cas combler l'écart énergétique entre les deux positions et rompre la liaison hydrogène), cela impliquera que le proton est piégé dans les environs du dopant. Ainsi, l'effet piège du dopant existerait bel et bien, mais il serait donc plus original qu'attendu.

Ainsi, en accord avec les données expérimentales, les dopants indium et yttrium utilisés dans le matériau BaSnO_3 modifient peu la structure du matériau hôte. Ce faisant, ils ne génèrent pas d'interaction particulièrement forte avec un des défauts et possèdent un profil énergétique relativement plat dans les énergies d'interaction dopant-proton. Ainsi, ils permettent la conservation des bonnes propriétés intrinsèques du matériau (bonnes énergies d'hydratation et d'activation), ce qui est compatible avec leur utilisation en tant que dopant pour électrolyte conducteur protonique pour piles à combustible. En revanche, le cas des Terres Rares est différent : gros dopants, ils ont tendance à déformer beaucoup la structure du matériau hôte, et stabilisent diversement défauts et/ou les positions du proton. Dans le cas de Gd et de Sm, les lacunes sont tellement stabilisées que les énergies d'hydratation deviennent très faibles. C'est aussi le cas pour le lanthane, mais le système protoné est également très stabilisé dans POS_2 , ce qui octroie une bonne énergie d'hydratation à ce dopant. En revanche, cette forte stabilisation du proton en POS_2 est à l'origine de fortes énergies d'activation, indiquant une faible mobilité du proton. On peut donc en conclure que ces dopants n'assureraient pas de bonne conduction protonique.

Les calculs réalisés à une concentration de 12,5% de dopants, impliquent une distribution périodique et parfaitement homogène des dopants. Ainsi, au fur et à mesure que l'on

s'éloigne de ces derniers, on se rapproche des dopants images. D'où se posent certaines questions : dans quelle mesure les dopants images influencent-ils l'énergie d'interaction dopant-défauts que nous avons relevé ? Quelle est leur part de responsabilité dans la stabilisation importante de PO_2 ? Afin de répondre à ces questions, nous avons entrepris d'étudier ces interactions dans une plus grande supercellule, dans BaSnO_3 . Mais aussi, nous avons mené une étude similaire sur le composé BaTiO_3 , dans lequel le titane a un rayon ionique plus faible que l'étain. Ainsi, un effet de taille devrait également être mis en évidence dans ce matériau. C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante.

Chapitre 4

Énergies d'hydratation des systèmes BaSnO_3 et BaTiO_3 (par SIESTA)

L'étude s'est donc poursuivie par le calcul des énergies d'hydratation du système BaSnO_3 par le programme SIESTA. Nous avons en premier lieu réalisé les calculs dans des supercellules de taille 222, comme dans le cas d'ABINIT, afin de pouvoir comparer les résultats des deux codes, puis dans des supercellules 333. L'objectif étant de discriminer l'effet de taille de l'effet des dopants images sur la stabilisation des défauts. Une dernière partie porte sur le matériau BaTiO_3 dans des supercellules 222 encore, afin de mettre en évidence les effets de taille des dopants dans un autre matériau. Une des différences majeures avec les modélisations réalisées par ABINIT est l'emploi d'électrons de semicœur 4d dans le pseudopotentiel de l'étain. Comme on va le voir par la suite, cela conduit la structure stable vers une phase antiferrodistordue. Nous avons donc testé avec ABINIT l'effet de l'incorporation des électrons de semicœur 4d de l'étain, à fois en GGA et en LDA et avons observé que le traitement de ces électrons stabilisait les antiferrodistorsions (cf. annexes), confirmant ainsi les résultats obtenus avec SIESTA. L'apparition d'antiferrodistorsions lors du traitement explicite des électrons 4d de Sn comme électrons de valence (constaté aussi bien avec ABINIT qu'avec SIESTA) est en désaccord avec l'expérience [106]. Des effets similaires sont rencontrés également dans le système BaZrO_3 [9]. Il est possible néanmoins que cet effet soit dû à l'approximation de pseudisation des orbitales 4d par le schéma Troullier-Martins que nous utilisons. Pour trancher cette question, il faudrait, ou bien réaliser un calcul tous-electrons sur BaSnO_3 , ou bien réaliser un calcul dans le formalisme PAW, qui a le mérite d'affranchir le résultat de l'approximation de pseudisation des orbitales de valence.

4.1 Énergies d'hydratation de BSO à 12,5% de dopants

Les premiers calculs ont été menés de manière identique à ceux réalisés avec ABINIT. Nous avons dans un premier temps optimisé les positions atomiques et les paramètres de maille du matériau pur, dans une structure cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$). Le paramètre de maille obtenu est de 4,21 Å, légèrement plus grand que celui obtenu par ABINIT (4,16 Å, sans traitement des électrons 4d, et de 4,19 Å en les prenant en compte [106]) et que le paramètre de maille expérimental (4,11 Å). Le paramètre de maille est donc surestimé de 2% par rapport au paramètre de maille expérimental, en accord avec les surestimations que l'on attend de la GGA. Comme précédemment, les calculs des matériaux contenant dopants et défauts ont été réalisés avec le paramètre de maille théorique, à partir de la structure cubique. Cependant, après analyse structurale, nous avons remarqué que la présence de

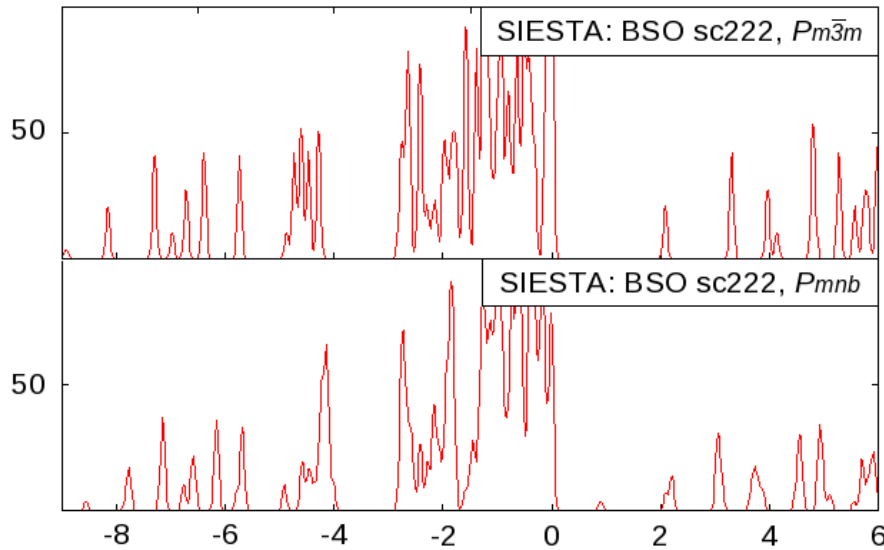


Fig. 4.1 Densité d'états électronique du matériau BaSnO_3 pur, dans sa phase cubique $Pm\bar{3}m$ et dans sa phase présentant des antiferrodistorsions Pmn (énergie en eV et intensité en unités arbitraires).

certains défauts induisaient des distorsions structurales à longues portées, plus précisément des antiferrodistorsions. Il semblait donc que les antiferrodistorsions stabilisaient le matériau et que la phase cubique était un minimum énergétique local.

Afin de déterminer plus précisément quelle était la phase de plus basse énergie, une dynamique moléculaire courte et à haute température a été effectuée sur le matériau pur, dans la phase cubique. L'objectif d'une telle simulation est double : introduire suffisamment de désordre pour quitter la géométrie cubique et faire l'approximation que l'on oriente la géométrie vers la géométrie de plus basse énergie. Après quelques pas la simulation est arrêtée et la dernière géométrie est récupérée, puis réoptimisée. Cette nouvelle optimisation de géométrie a conduit à une phase antiferrodistordue plus stable de -0,54 eV, soit -0,06 eV par maille élémentaire que la phase cubique. Cette phase est de type $a^+a^-a^-$ suivant la notation de Glazer (a car le paramètre de maille a a été conservé fixé). L'optimisation des paramètres de maille fournit les paramètres suivants : $a' = 8,42 \text{ \AA}$, $b' = 8,44 \text{ \AA}$, $c' = 8,44 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,6^\circ$, $\beta = 89,9^\circ$, $\gamma = 89,9^\circ$. À noter que les différences entre les paramètres b' et c' d'une part et les angles β et γ d'autre part sont faibles au point d'être de l'ordre de l'erreur numérique. De plus, $\beta \approx \gamma \approx 90^\circ$. La structure ainsi optimisée, peut donc être considérée comme une structure orthorhombique de groupe d'espace Pmn , qui caractérise également les stannates SrSnO_3 et CaSnO_3 . La notation de Glazer associée est donc $a^+b^-b^-$, avec des angles de tilt des octaèdres d'oxygène de $3,4^\circ$, $6,8^\circ$ et $7,1^\circ$.

Les densités électroniques des matériaux sont présentées figure 4.1. L'apparition des antiferrodistorsions diminue les symétries du système. En conséquence, les recouvrements d'orbitales sont plus divers et donc les bandes s'élargissent. C'est pourquoi la DOS paraît plus lisse dans la phase tiltée. Le gap passe de 2,0 eV dans la phase cubique, à 0,8 eV dans la phase antiferrodistordue, ce qui dans les deux cas constitue une sous-estimation du gap expérimental (3,4 eV). ABINIT fournissait une valeur de 1,4 eV dans la phase cubique. Afin de ne pas gêner la lecture, les densités d'états électroniques des systèmes défectueux que l'on va aborder par la suite seront présentées en annexe.

Bien que la phase antiferrodistordue soit la plus stable, nous avons malgré tout décidé de mener les optimisations de géométrie à partir de la phase cubique. En effet, l'abaissement de symétrie, de la phase cubique à la phase antiferrodistordue impliquerait l'existence

de nombreuses positions non-équivalentes par symétrie des défauts. Cependant, SIESTA ne réalise pas l'optimisation des géométries en se servant des contraintes de symétrie. Ainsi, si les défauts introduits se stabilisent davantage dans une phase distordue, cette phase pourra être générée. Le cas échéant, on peut supposer que le défaut se réorganisera vers sa configuration la plus stable dans la phase antiferrodistordue. De cette manière on s'affranchit de la recherche de la configuration la plus stable par tâtonnement, qui aurait été nécessaire et fastidieuse si on avait considéré dès le début les défauts dans la phase antiferrodistordue. Comme on le verra par la suite, certains défauts ont un caractère générateur d'antiferrodistorsions, d'autres non. Dans tous les cas, l'apparition de systèmes antiferrodistordus nécessite de passer par une étape d'homogénéisation qui permettra, de part et d'autre des réactions conduisant aux énergies d'interaction et d'hydratation, d'équilibrer les stabilisations énergétiques propre aux antiferrodistorsions.

4.1.1 Analyse des défauts isolés

Cas de la lacune d'oxygène

L'étude du défaut lacunaire a été réalisée de la même manière qu'avec ABINIT : un atome d'oxygène est enlevé de la structure et une charge +2 est appliquée au système. L'optimisation de géométrie conduit à une structure localement distordue (figure 4.2) : la distance Sn-O-Sn passe de 4,21 Å dans le système pur à une distance Sn- \diamond -Sn de 4,38 Å (+4%), ce qui reflète bien la répulsion électronique qui apparaît entre les deux étains. Dans le même temps, les angles \widehat{OSnO} passent de 90° à 80,2°. Avec ABINIT ces distorsions étaient respectivement de 4,42 Å et de 82° (pour un paramètre de maille optimisé de 4,156 Å). Des distorsions du même ordre de grandeur.

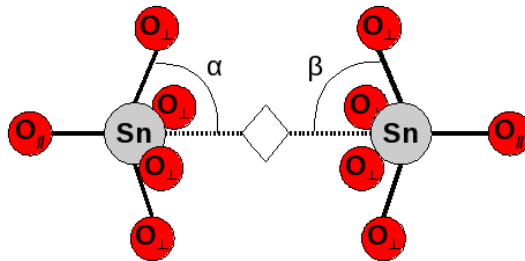


Fig. 4.2 Représentation de l'environnement local d'une lacune d'oxygène au sein du matériau BSO. Les angles α et β sont définis comme étant la moyenne des quatre O_{\perp} .

Ces deux modélisations, par ABINIT et par SIESTA n'ont pas généré d'antiferrodistorsions. Dans le cas d'ABINIT (sans $e^- 4d$), l'absence d'antiferrodistorsions lors de l'insertion de la lacune peut se comprendre car la phase stable est la phase cubique et ce code respecte les symétries. Mais dans le cas de SIESTA (avec $e^- 4d$), la phase stable est la phase antiferrodistordue ($a^+a^-a^-$), et SIESTA ne tient pas compte des symétries du système. Aussi, si l'incorporation de défauts est susceptible de générer des phases antiferrodistordues, les lacunes d'oxygène semblent inhiber la formation de ces antiferrodistorsions, comme le montre le schéma 4.3. Les déplacements des atomes d'oxygène voisin de la lacune sont en contradiction avec les déplacements apparaissant lors d'antiferrodistorsions. Cela n'implique pas que la phase antiferrodistordue soit moins stable, mais plutôt que la lacune d'oxygène limite les déplacements nécessaires à l'apparition des AFD et permet la conservation de la phase cubique métastable.

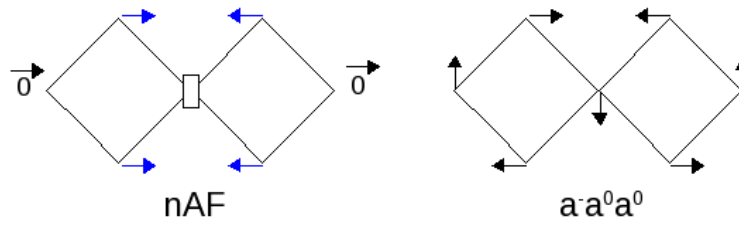


Fig. 4.3 Effet d'une lacune d'oxygène sur les déplacements des oxygènes voisins. Ces déplacements sont symbolisés par des flèches bleues. De tels déplacements sont contraires aux déplacements nécessaires à l'apparition d'antiferrodistorsions, comme le montre la figure de droite, (nAF : non AntiFerrodistordu).

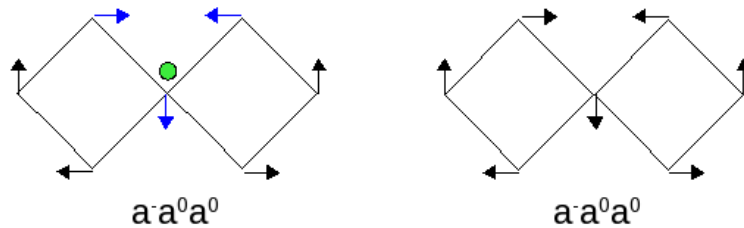


Fig. 4.4 Effet d'un proton sur les déplacements des oxygènes voisins. Ces déplacements sont symbolisés par des flèches bleues. De tels déplacements vont dans le sens des déplacements nécessaires à l'apparition d'antiferrodistorsions, comme le montre la figure de droite.

Cas du proton

Comme précédemment, un défaut protonique a été inséré dans cette maille. L'optimisation de géométrie a été faite avec une maille chargée +1. Le proton s'est lié à un oxygène, formant ainsi un groupement hydroxyle. Ce dernier est contenu dans un plan de type $[001]$ et est orienté suivant une direction $[010]$, une structure locale très proche de celle déterminée par ABINIT. Comme avec ABINIT, une optimisation de géométrie avec le proton "penché" en direction d'un des atomes d'oxygène second voisin a été réalisée et le proton a été ramené dans la position centrale. La distance O-H est de 0,99 Å, les liaisons hydrogène O-H sont de 2,04 Å tandis que les angles $\widehat{\text{OSnO}}$ sont de $77,1^\circ$ (contre respectivement 0,97 Å, 2,11 Å et $80,2^\circ$ avec ABINIT). Ces données structurales semblent indiquer une plus forte interaction du proton avec son environnement que dans le cas de la modélisation par ABINIT, alors que le paramètre de maille est plus grand. Interagissant plus, le proton déforme davantage le réseau d'oxygène et permet la formation d'angles $\widehat{\text{OSnO}}$ plus aigus, ce qui conduit à des liaisons hydrogène plus courtes et un hydroxyle plus étiré. Une conséquence de cette interaction est l'apparition d'une antiferrodistorsion en antiphase se propageant dans la direction $[001]$, c'est à dire perpendiculairement au plan contenant l'hydroxyle. Cette antiferrodistorsion est importante, elle présente un angle moyen de $9,4^\circ$, et n'était pas présente lors des simulations avec ABINIT (sans traitement des électrons de semicœur 4d dans le pseudopotentiel de l'étain). De manière générale, et à la différence du système lacunaire, un proton est générateur d'une des antiferrodistorsions, comme le montre le schéma 4.4. On retrouvera ce phénomène dans tous les systèmes dopés et protonés simultanément.

Tab. 4.1 Caractéristiques des mailles chargées -1 de BaSnO_3 contenant les dopants. Les dopants sont classés par ordre de rayon de Shannon croissant (coordinnence 6).

Dopant	Ga	In	Y	La	Pur ($Pm\bar{3}m$)
Rayon de Shannon (Å)	0,62	0,80	0,90	1,03	0,69
$\overline{Dop - O}$ (Å)	2,07	2,15	2,17	2,23	2,11
AFD?	non	non	non	non	non
Pression (GPa)	-0,5	0,8	1,7	6,2	0,0

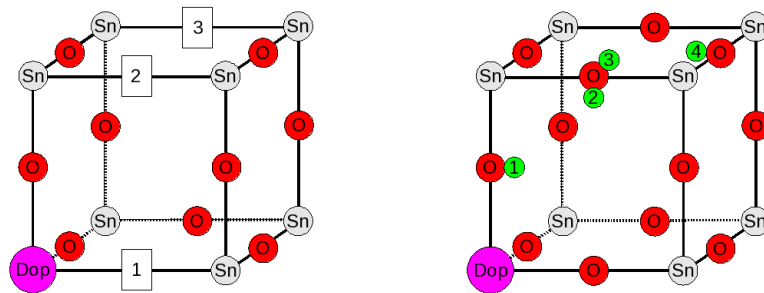


Fig. 4.5 Représentation simplifiée de la supercellule 222 : les baryum ont été ôtés pour des raisons de clarté. Sur la représentation de gauche, les trois différentes positions des lacunes ; sur la représentation de droite, les quatre différentes positions de l'hydrogène. Ces positions sont numérotées par ordre croissant d'éloignement au dopant.

Cas des dopants isolés

Les structures contenant un unique dopant ont été modélisées en substituant successivement un des étains par les dopants Ga, In, Y et La. Les optimisations de géométrie ont été réalisées avec des mailles chargées -1, en accord avec les notations de Kröger-Vink. Les distances $\overline{Dop - O}$ mesurées sont répertoriées dans le tableau 4.1. Ces distances évoluent en accord avec les rayons de Shannon des dopants. Ainsi, les distances $\overline{Dop - O}$ diminuent dans le cas du gallium qui a un rayon de Shannon plus petit que celui de l'étain, alors qu'elles augmentent dans le cas des autres dopants (In, Y et La) en suivant leur rayon de Shannon. Les optimisations de géométrie étant réalisées à paramètre de maille constant (ceux optimisés de la structure pure), une pression apparaît lors de l'insertion du dopant. Cette pression est fonction du rayon des dopants. Ainsi, le gallium génère une pression négative, tandis que les dopants In, Y et La génèrent une pression positive qui augmente avec la taille du dopant, en bon accord avec ce qui était observé avec ABINIT.

4.1.2 Analyse des défauts interagissants

La modélisation de défauts interagissant est effectuée de la même manière qu'avec le logiciel ABINIT. À partir des structures dopées, un atome d'oxygène est enlevé ou un proton est rajouté, et il existe différentes configurations possibles, qui sont présentées figure 4.5.

Interactions dopant-lacune

Analyse structurale : Les données caractéristiques concernant les systèmes dopés et lacunaires sont présentées dans le tableau 4.2. Les distorsions principales ayant lieu princi-

palement autour de la lacune, les informations structurales concernant les distorsions sont comparées à celles du système contenant une lacune isolée (lacune placée à l'infini).

En POS_1 , les distances $\text{Dop}-\diamond-\text{Sn}$ sont inférieures à la distance $\text{Sn}-\diamond-\text{Sn}$ du système isolé (4,38 Å), ce qui témoigne du rapprochement des deux espèces, permis par le degré d'oxydation moindre du dopant. Ce rapprochement est exacerbé dans le cas des gros dopants (La), car cela permet une réduction de la pression. En effet, lorsque la lacune occupe la position 1, la pression est inférieure aux pressions observées pour les autres positions de la lacune. À noter que les distances $\text{In}-\diamond-\text{Sn}$ et $\text{Y}-\diamond-\text{Sn}$ varient tout de même très peu en comparaison de la distance $\text{Sn}-\diamond-\text{Sn}$ du système isolé. Les angles α et β varient de manière très similaire à ce qui était observé avec ABINIT (concernant les mêmes dopants) : la diminution de la distance $\text{Dop}-\diamond-\text{Sn}$ rend les angles α moins aigus que pour la lacune isolée, tandis que les angles β deviennent plus aigus. La figure 4.6 illustre comment le déplacement des dopants influence la variation de ces angles. Ce phénomène s'observe pour l'indium, l'yttrium et est exacerbé avec le lanthane qui présente un angle α obtus. Le gallium, de petite taille ne modifie pas cet angle. Les écarts d'angles, pour α et β sont nuls, en raison de la symétrie.

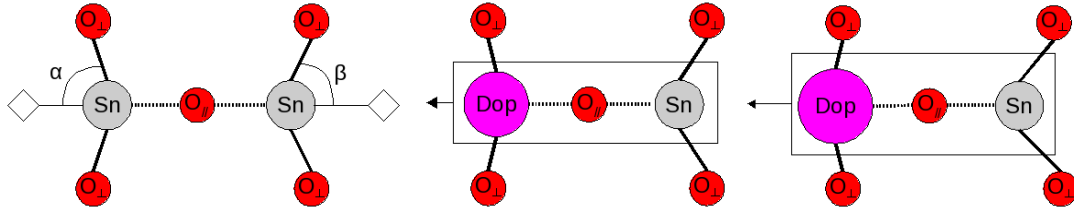


Fig. 4.6 Évolution de l'environnement local des dopants avec la lacune en POS_1 en fonction de la taille du dopant. De gauche à droite : l'étain ou un petit dopant (Ga) ; un dopant de taille intermédiaire (In, Y) ; un dopant de grosse taille (La).

Dans le cas de la position 2 de la lacune, un retour à la normale est observé. Distances et angles se rapprochent de ceux de la lacune isolée. Seuls les écarts sur les angles α et β révèlent une distorsion encore présente dans le cas des gros dopants. C'est ainsi que les angles $\alpha_{\max} - \alpha_{\min}$ sont de respectivement $7,3^\circ$, $5,9^\circ$ et de $16,5^\circ$ pour In, Y et La (ils étaient de $7,2^\circ$, $6,8^\circ$ et $15,5^\circ$ respectivement, avec ABINIT). Les écarts sur les angles β sont en revanche plus faibles, allant de $2,8^\circ$ à $3,6^\circ$ des valeurs sensiblement plus élevées que celles générées par ABINIT. Le gallium ne génère plus de distorsions notables. Enfin, en position 3, les déformations observées sur les distances, angles et écarts d'angles sont minimales, ce qui indique que l'environnement autour de la lacune d'oxygène ne subit plus de distorsions fortes imputables à la présence du dopant, un résultat analogue à celui obtenu avec ABINIT.

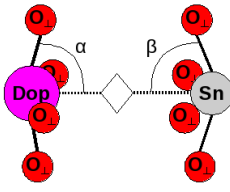
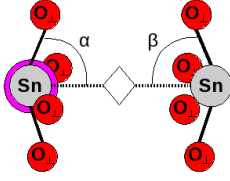
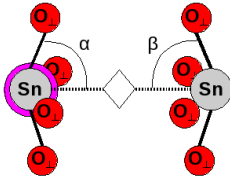
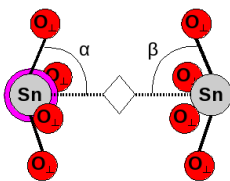
Ainsi, l'essentiel des distorsions sont observées dans le cas des positions 1 et 2 de la lacune. Elles sont mineures dans le cas de petits dopants (Ga), notables dans le cas de dopants de tailles intermédiaires (In et Y) et exacerbées dans le cas des gros dopants (La).

Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interaction entre le dopant et les lacunes d'oxygène ont été déterminées de la même manière qu'avec ABINIT. Elles reposent sur les énergies de formation de défauts. En termes d'énergies totales elle s'écrit :

$$E_{\text{int}}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet}) = E_{\text{tot}}(\text{host} + M + V_O; +1) + E_{\text{tot}}(\text{host}; 0) \\ - E_{\text{tot}}(\text{host} + M; -1) - E_{\text{tot}}(\text{host} + V_O; +2)$$

4.1. ÉNERGIES D'HYDRATATION DE BSO À 12,5% DE DOPANTS

Tab. 4.2 Données caractéristiques des systèmes BSO dopés et lacunaires, modélisés par SIESTA. Les distances (en Angström) et les angles (en degrés) font références aux schémas à la gauche du tableau.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₁					
	Dop-◇-Sn	4,30	4,35	4,37	4,11
	α	80,3	82,2	84,4	96,2
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0
	β	79,5	79,4	78,5	76,0
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0
	AFD?	non	non	non	non
	Pression (GPa)	-0,0	1,6	2,0	4,2
POS ₂					
	Sn-◇-Sn	4,36	4,36	4,37	4,36
	α	82,1	80,5	80,7	79,5
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	0,1	7,3	5,9	16,5
	β	79,7	80,0	80,0	80,6
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	1,1	3,6	2,8	0,1
	AFD?	non	non	non	non
	Pression (GPa)	0,2	2,0	2,8	6,2
POS ₃					
	Sn-◇-Sn	4,38	4,36	4,37	4,35
	α	81,0	80,0	79,8	79,5
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	0,0	0,2	0,0	0,0
	β	80,2	79,6	80,1	79,9
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	0,0	0,0	0,0	0,0
	AFD?	non	non	non	non
	Pression (GPa)	0,0	2,1	2,7	6,5
Lacune isolée (MDIso)					
	Sn-◇-Sn		4,38		
	α		80,2		
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$		0,0		
	β		80,2		
	$\beta_{max} - \beta_{min}$		0,0		
	AFD?		non		
	Pression (GPa)		1,4		

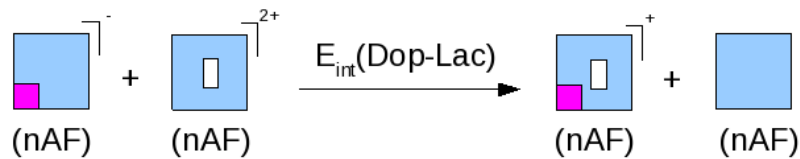


Fig. 4.7 Représentation simplifiée des mailles et des défauts qu'elles contiennent, intervenant dans le calcul des énergies d'interactions dopant lacune. En dessous, entre parenthèses, est indiqué en notation de Glazer la présence éventuelle d'antiferrodistorsions, si il n'y en a pas, nAF est précisé.

Le schéma 4.7 précise les antiferrodistorsions présentes dans les structures que nous considérons pour déterminer cette énergie d'interaction. Comme le montre ce schéma, dans le cas des interactions dopant-lacune, il n'y a pas d'antiferrodistorsions. Ceci s'explique par l'effet inhibiteur des lacunes sur la formation d'antiferrodistorsions. Ainsi, il n'y a pas de corrections particulières, liées à la présence ou à l'absence d'antiferrodistorsions à apporter aux calculs des énergies d'interactions dopant-lacune. Ces énergies sont fournies dans le tableau 4.3.

Toutes les énergies d'interaction dopant-lacune sont négatives, ce qui témoigne du caractère stabilisateur de l'association dopant-lacune. C'est une nouvelle fois le lanthane qui génère les énergies d'interaction les plus fortes, probablement en raison des fortes distorsions qu'il génère au sein du système (POS₁ et POS₂ notamment). La position 1 des lacunes d'oxygène est plus stabilisée que les autres positions pour le gallium et pour l'indium, tandis que c'est la position 2 dans le cas de l'yttrium et du lanthane. Il est assez remarquable, qu'avec l'augmentation de la taille du dopant, l'énergie d'interaction de la position 1 augmente (algébriquement, La excepté) tandis que l'énergie d'interaction de la position 2 diminue. En principe, d'un point de vue purement électrostatique, la position 1 de la lacune d'oxygène devrait être favorisée : la répulsion est moindre entre deux éléments de degré d'oxydation +III et +IV qu'entre deux éléments de degrés d'oxydation +IV. Ainsi, il semblerait qu'un effet de taille soit également présent dans les systèmes lacunaires, bien qu'il soit difficile à mettre en évidence en considérant uniquement les distorsions structurales. Il est intéressant de constater qu'en dépit de l'éloignement de la lacune du dopant les énergies d'interaction restent particulièrement fortes, ce qui plaide pour un effet de la concentration de dopant, via un cumul des énergies d'interaction (quand la lacune s'éloigne elle se rapproche des dopants images).

Des énergies et des profils énergétiques très similaires étaient obtenus par le logiciel ABINIT. Les énergies d'interaction sont sensiblement moins négatives avec SIESTA, et sont en moyenne plus élevées de 0,2 eV. Les écarts énergétiques entre les positions 1 et 2 ($E_{int}(\text{pos1}) - E_{int}(\text{pos2})$) sont de -0,07, +0,33 et +0,20 eV pour In, Y et La avec ABINIT, et ils sont de -0,19, 0,28 et 0,16 eV avec SIESTA. Entre les positions 2 et 3 ($E_{int}(\text{pos2}) - E_{int}(\text{pos3})$), ces écarts sont de -0,18, -0,29 et -0,76 eV pour In, Y et La avec ABINIT, tandis qu'ils sont de -0,09, -0,17 et -0,68 eV avec SIESTA. L'accord est particulièrement bon dans le cas de Y et de La, et ce, malgré le fait que le paramètre de maille est un peu plus grand dans le cas de la modélisation avec SIESTA (4,21 Å contre 4,16 Å), due comme on l'a vu, à la prise en compte des électrons 4d dans le pseudopotentiel de l'étain.

Interactions dopant-proton

Analyse structurale : Les distorsions structurales générées par la présence simultanée du dopant et du proton sont assez proches de ce qui était observé avec ABINIT. Dans le cas de POS₁ et de POS₂, les distorsions sont dépendantes de la taille du dopant, et le même effet

Tab. 4.3 Énergies d'interactions dopant-lacune (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaSnO₃. La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywiets a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3
Ga	-0,83	-0,27	-0,32
In	-0,50	-0,32	0,23
Y	-0,23	-0,51	-0,34
La	-0,95	-1,11	-0,43

qui avait été observé avec les gros dopants est mis en évidence : la position 2 du proton a tendance à générer des liaisons hydrogène plus importantes que la position 1, en dépit du fait que la position la plus favorisée d'un point de vue purement électrostatique est la position 1. Cet effet était observable pour tous les dopants avec le logiciel ABINIT (sans e^- 4d), il est observable pour In, Y et La par la modélisation avec SIESTA (avec e^- 4d). Dans le cas de petits dopants, l'effet inverse est ici mis en évidence avec le gallium : la position 1 est favorisée par rapport à la position 2. Ces liaisons hydrogènes sont essentielles, dans la mesure où elles sont à l'origine d'énergies d'interaction importantes, nous allons donc décrire les mécanismes à l'œuvre dans l'apparition de ces liaisons hydrogène, les données sont présentées dans les tableaux 4.4 et 4.5. On rappelle que la notation des oxygènes est relative à la position du proton : l'oxygène porteur du proton est toujours l'oxygène O₁, quelque soit la position POSi du proton. Les oxygènes O₂ et O₃ sont les oxygènes avec lesquels le proton est susceptible de générer une liaison hydrogène. L'oxygène O₂ est systématiquement l'oxygène le plus proche du dopant, tandis O₃ est le plus éloigné.

Le gallium, qui a un rayon de shannon plus faible que le Sn, génère des liaisons hydrogène plus importantes en position 1. Ce qui est un effet de taille de dopant prévisible. Dans le cas d'un petit dopant, la distance Dop-O₂ est diminuée (2,10 Å contre 2,16 Å dans le cas du matériau protoné uniquement). Ce faisant, cet atome d'oxygène est le plus proche de l'atome d'hydrogène, il est donc le plus susceptible d'interagir avec le proton. Cette interaction conduit à la formation d'une liaison hydrogène : H-O₂ = 1,88 Å. À l'inverse l'autre liaison possible, H-O₃ augmente à 2,26 Å. Les angles $\widehat{O_2DopO_1}$ et $\widehat{DopO_1H}$ témoignent de l'orientation préférentielle du proton en direction de l'oxygène 2, tandis que l'angle $\widehat{O_3SnO_1}$ met en évidence un éloignement à l'atome d'oxygène 3. Dans le cas d'un petit dopant, deux phénomènes concourent donc à la stabilisation du système en position 1 : la volonté du petit dopant de se rapprocher de ces oxygènes (diminution de dop-O₂ qui favorise la liaison hydrogène), la volonté pour le proton de générer une liaison hydrogène forte (tendance à attirer l'oxygène et à diminuer la distance Dop-O₂ ce qui rapproche l'oxygène du dopant. À l'opposé, un petit dopant ne va pas particulièrement stabiliser la position 2. La distance Dop-O₂ étant plus courte, la distance H-O₂ devient plus longue et la liaison hydrogène favorisée devient H-O₃ (2,01 Å contre 2,13 Å). Le système se dispose alors de telle manière que la liaison hydrogène favorisée sera H-O₃. Ainsi, les angles $\widehat{O_2SnO_1}$, $\widehat{O_3SnO_1}$ et $\widehat{DopO_1H}$ sont tels que le proton est orienté vers l'oxygène 3. La formation d'une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène 2 n'est pas possible car cela impliquerait deux effets opposés : la tendance du dopant à attirer les atomes d'oxygène dont l'oxygène 2 et la tendance du proton à renforcer ses liaisons hydrogène (c'est-à-dire à en diminuer leur longueur). Cela impliquerait d'augmenter la distance Dop-O₂ ce qui n'est pas favorable.

Dans le cas de gros dopants, la position 1 est défavorisée par rapport à la position 2 en

raison de la distance Dop-O₂. Cette distance augmente dans le cas de gros dopants, comparativement à la distance Sn-O. Ainsi, les distances Dop-O₂ sont respectivement de 2,22 Å, 2,23 Å et de 2,34 Å pour In, Y et La, contre 2,16 Å pour Sn-O dans le cas du dopant isolé. Comme pour ABINIT, prenons l'exemple du lanthane en guise d'illustration du phénomène. En position 1, la distance Dop-O₂ est plus longue que la distance Sn-O, ceci conduit à éloigner l'atome d'oxygène O₂ du proton, ce dernier sera alors plus proche de l'atome d'oxygène O₃. Il aura donc tendance à former une liaison hydrogène avec cet oxygène. C'est pourquoi les liaisons hydrogène H-O₃ (In excepté) sont généralement plus courtes que les distances H-O₂. Les angles $\widehat{O_2DopO_1}$, $\widehat{O_3SnO_1}$ et $\widehat{DopO_1H}$ s'orientent de telle sorte que cette liaison hydrogène va être minimisée : le proton se tourne vers l'atome d'oxygène O₃. L'indium ne présente pas cet effet, car il n'est vraisemblablement pas encore assez gros. Cela dit, les différences entre H-O₂ et H-O₃ sont faibles et sont de l'ordre de l'erreur numérique (0,02 Å). Ainsi, dans le cas de POS₁, la liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène O₂ est défavorisée, car son existence impliquerait le rapprochement de l'atome d'oxygène O₂ du dopant, ce qui va à l'encontre de l'effet de taille des gros dopants. En position 2, la distance Dop-O₂, plus longue, tend à rapprocher l'oxygène 2 du proton. La liaison hydrogène H-O₂ est favorisée. Ce faisant, pour se minimiser, elle distord l'environnement local. Les angles $\widehat{O_2Sn_1O_1}$, $\widehat{O_3Sn_2O_1}$ et $\widehat{Sn_1O_1H}$ s'orientent de telle sorte que le proton sera orienté en direction de l'atome d'oxygène 2. Ainsi, les liaisons hydrogène H-O₂ sont plus courtes que les liaisons H-O₃. Les deux phénomènes qui concourent à la stabilisation sont de nouveau à l'œuvre : les gros dopants tendent à éloigner leurs atomes d'oxygènes voisins, ceci est amplifié par la liaison hydrogène H-O₂ ; la liaison hydrogène souhaite se minimiser, et la diminution de la distance H-O₂ est amplifiée par le souhait du dopant de s'éloigner de ses oxygènes.

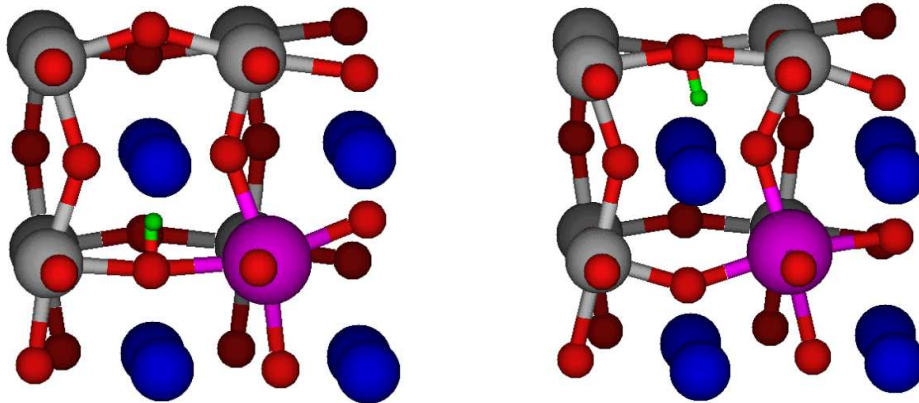
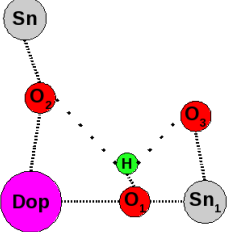
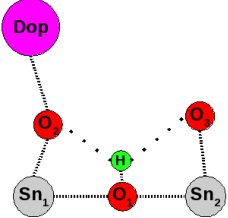
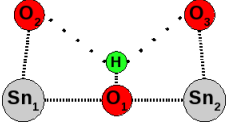


Fig. 4.8 Géométries optimisées des systèmes BSO dopé La et protoné. À gauche, la position 1 du proton, à droite, la position 2.

Dans le cas des positions 3 et 4, les distorsions sont considérablement affaiblies, au point de ressembler beaucoup aux environnements du proton isolé. En ce qui concerne la position 2, les distances HO₂ sont comprises entre 2,04 et 2,06 Å, contre 2,04 Å pour le défaut protonique isolé. Les distances HO₃ varient davantage pour le gallium et pour le lanthane (1,96 Å et 2,10 Å) alors qu'elles sont de 2,02 Å et de 2,04 Å pour les systèmes dopés à l'indium et à l'yttrium. Les variations des distances Sn₁-O₂ et des angles $\widehat{O_2Sn_1O_1}$, $\widehat{O_3Sn_2O_1}$ et $\widehat{Sn_1O_1H}$ varient du même ordre de grandeur, c'est à dire très peu comparé aux données caractéristiques du système isolé. Néanmoins, un faible effet de taille de dopants reste perceptible, notamment pour la position 4 du proton. Ainsi, quand la taille du dopant augmente, la liaison hydrogène

Tab. 4.4 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₁ et en POS₂ au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₁					
	H-O ₂	1,88	2,04	2,12	2,11
	H-O ₃	2,26	2,06	2,03	1,94
	Dop-O ₂	2,10	2,22	2,23	2,34
	$\widehat{O_2DopO_1}$	76,9	77,6	79,4	75,0
	$\widehat{O_3Sn_1O_1}$	79,8	77,4	78,0	76,4
	$\widehat{DopO_1H}$	74,5	83,1	82,2	82,2
	AFD ?	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$
	Angle de tilt	10,2	9,9	9,9	10,8
	Pression (GPa)	0,3	2,1	3,0	6,3
POS ₂					
	H-O ₂	2,12	1,96	1,93	1,71
	H-O ₃	2,01	2,08	2,09	2,20
	Dop-O ₂	2,10	2,25	2,26	2,36
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	79,7	76,9	76,7	71,4
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	77,4	78,5	78,7	80,9
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	87,7	81,9	76,7	72,3
	AFD ?	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$
	Angle de tilt	9,2	9,9	9,7	10,3
	Pression (GPa)	-0,3	2,3	3,2	6,5
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂ = H-O ₃	2,04			
	$\widehat{Sn_1-O_2 = Sn_2-O_3}$	2,16			
	$\widehat{O_2Sn_1O_1 = O_3Sn_2O_1}$	77,1			
	$\widehat{Sn_1O_1H = Sn_2O_1H}$	86,4			
	AFD ?	$a^-a^0a^0$			
	Angle de tilt	9,4			
	Pression (GPa)	1,6			

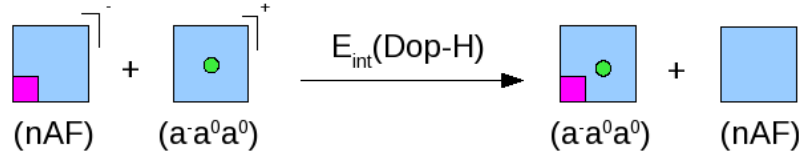


Fig. 4.9 Représentation simplifiée des mailles et des défauts qu'elles contiennent, intervenant dans le calcul des énergies d'interactions dopant proton. En dessous, entre parenthèse est indiqué en notation de Glazer la présence éventuelle d'antiferrodistorsions, si il n'y en a pas, nAF est précisé.

HO₂ passe 2,07 Å (Ga) à 1,93 Å (La), tandis que la liaison hydrogène HO₃ augmente, passant de 1,95 Å (Ga) à 2,10 Å (La). Les distances $\widehat{Sn_1-O_2}$ et les angles $\widehat{O_2Sn_1O_1}$, $\widehat{O_3Sn_2O_1}$ et $\widehat{Sn_1O_1H}$ varient de telles manière que la liaison hydrogène est favorisée. Cependant, ces distorsions sont très atténuées, et ce sont les dopants de taille extrême qui permettent de déceler une tendance, puisque dans le cas de l'indium et de l'yttrium les distorsions restent très faibles et sont très proches de celles du système protoné.

Pour toutes ces positions du proton, une antiferrodistorsion typique de la présence du proton est générée. Cette distorsion est de type $a^-a^0a^0$ et d'un angle de tilt assez fort puisqu'il est compris entre 8,2° et 10,2°.

Analyse des énergies d'interaction : Comme avec l'utilisation du logiciel ABINIT, les énergies d'interaction dopant proton sont déterminées en se basant sur les énergies de formations de défauts, via l'utilisation de l'expression :

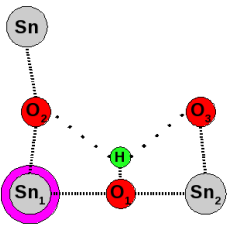
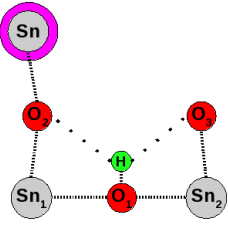
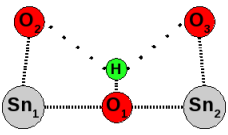
$$E_{\text{int}}(M'_B, H^\bullet) = E_{\text{tot}}(\text{host} + M + H; 0) + E_{\text{tot}}(\text{host}; 0) - E_{\text{tot}}(\text{host} + M; -1) - E_{\text{tot}}(\text{host} + H; +1).$$

Comme dans le cas des lacunes d'oxygène, le schéma 4.9 indique la présence et la nature des antiferrodistorsions, pour les systèmes requis dans le calcul des énergies d'interactions dopant proton. Dans le cas des systèmes protonés, ces distorsions existent de manière systématique, les protons stimulent leur apparition dans une direction donnée. Ainsi, les antiferrodistorsions présentes de part et d'autre de la "réaction d'interaction" se compensent, il n'y a donc pas lieu d'appliquer une correction.

Les données énergétiques sont fournies dans le tableau 4.6. La position 1 du proton est stabilisée dans le cas du gallium et de l'indium. Dans le cas du gallium, c'est un phénomène attendu, deux phénomènes s'additionnent pour stabiliser la position 1. L'interaction électrostatique d'une part qui favorise toujours la proximité du proton au dopant, et la petite taille du dopant, qui favorise la formation d'une liaison hydrogène lorsque le proton occupe la position 1. Dans le cas de l'indium le phénomène est plus subtil : pas assez gros pour déformer suffisamment le réseau d'oxygènes, la liaison hydrogène en POS2 n'est pas assez forte pour stabiliser davantage POS2 que POS1, sachant que POS1 est favorisée par l'interaction électrostatique. C'est un résultat similaire à ce qui était observé avec ABINIT. Pour les dopants de taille supérieure (Y et La), c'est la position 2 qui est la plus stable, en accord avec la formation de fortes liaisons hydrogène. L'effet est particulièrement remarquable dans le cas du lanthane, où l'énergie d'interaction en POS2 atteint -0,96 eV. Pour les positions 3 et 4, les énergies d'interaction restent particulièrement fortes, ce qui était également observé avec ABINIT.

De manière générale, il y a également un bon accord entre les énergies d'interactions déterminées par SIESTA et celles précédemment obtenues avec ABINIT, bien qu'elles soient

Tab. 4.5 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₃ et en POS₄ au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₃					
	H-O ₂	2,05	2,04	2,04	2,05
	H-O ₃	1,96	2,02	2,04	2,10
	Sn ₁ -O ₂	2,17	2,18	2,18	2,19
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	77,5	77,5	77,5	77,9
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	76,2	77,3	77,7	79,1
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	87,7	85,9	85,3	79,1
	AFD ?	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$
	Angle de tilt	9,2	9,8	9,4	10,7
	Pression (GPa)	0,3	2,3	3,3	7,0
POS ₄					
	H-O ₂	2,07	2,01	2,00	1,93
	H-O ₃	1,95	2,02	2,03	2,10
	Sn ₁ -O ₂	2,16	2,15	2,14	2,13
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	77,8	77,4	77,2	76,3
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	75,8	77,3	77,6	78,8
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	88,7	86,5	84,7	81,5
	AFD ?	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$	$a^-a^0a^0$
	Angle de tilt	8,2	9,8	9,6	11,0
	Pression (GPa)	0,3	2,3	3,2	7,0
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂ = H-O ₃	2,04			
	Sn ₁ -O ₂ = Sn ₂ -O ₃	2,16			
	$\widehat{O_2Sn_1O_1} = \widehat{O_3Sn_2O_1}$	77,1			
	$\widehat{Sn_1O_1H} = \widehat{Sn_2O_1H}$	86,4			
	AFD ?	$a^-a^0a^0$			
	Angle de tilt	9,4			
	Pression (GPa)	1,6			

Tab. 4.6 Énergies d'interactions dopant-proton (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaSnO_3 . La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywietz a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-0,49	-0,11	-0,28	-0,35
In	-0,48	-0,38	-0,35	-0,38
Y	-0,27	-0,35	-0,29	-0,28
La	-0,52	-0,96	-0,49	-0,42

sensiblement plus basses. Les profils énergétiques sont également proches. Les écarts énergétiques entre POS1 et POS2 ($E_{\text{int}}(\text{pos1}) - E_{\text{int}}(\text{pos2})$) sont de -0,10, +0,08 et +0,44 eV pour SIESTA (avec e^- 4d) alors qu'ils sont de -0,02, 0,17 et 0,55 pour ABINIT (sans e^- 4d), pour In, Y et La respectivement. On peut une fois encore parler d'un bon accord entre les deux logiciels, en dépit, cette fois, de l'existence d'une antiferrodistorsion dans les systèmes protonés modélisés par SIESTA (avec e^- 4d) et d'un paramètre de maille sensiblement plus grand que celui d'ABINIT (sans e^- 4d).

4.1.3 Énergie d'hydratation du matériau

L'énergie d'hydratation est déterminée en accord avec les méthodes développées précédemment. L'énergie d'hydratation dans le cas du modèle de défauts isolés (MDIso) est déterminée ainsi :

$$\Delta E_h^{\text{MDIso}} = 2E_{\text{tot}}(\text{host} + H; +1) - E_{\text{tot}}(\text{host}; 0) - E_{\text{tot}}(\text{host} + V_O; +2) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O})$$

Cette expression fait néanmoins intervenir un mélange de systèmes antiferrodistordus et non antiferrodistordus, comme le montre la figure 4.10. Étant donné que la phase stable est la phase antiferrodistordue, l'apparition de ces dernières dans la phase protonée stabilise de manière disproportionnée l'état final. Il convient donc de rééquilibrer les antiferrodistorsions de part et d'autre de la flèche : entre l'état initial et l'état final. C'est la raison du terme $E_{(\text{cor})} a^- a^0 a^0$. L'énergie gagnée par la stabilisation des antiferrodistorsions dans les systèmes protonés est retranchée à ces systèmes. Pour cela, l'énergie de la structure de BSO tiltée $a^- a^0 a^0$ a été déterminée : $E_{(\text{cor})}(a^- a^0 a^0) = E_{\text{tot}}(\text{BSO}, a^- a^0 a^0) - E_{\text{tot}}(\text{BSO}, \text{cubique}) = -0,35$ eV par supercellule. En pratiquant cette correction, on fait néanmoins l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions supplémentaires entre les défauts (dopants et protons) et les antiferrodistorsions.

Dans le cas du modèle de défauts interagissant (MDInt), l'énergie d'hydratation peut s'exprimer à partir de l'énergie d'hydratation déterminée dans le modèle de défauts isolés et des énergies d'interactions dopant proton et dopant lacune comme suit :

$$\Delta E_h^{\text{MDInt}} = \Delta E_h^{\text{MDIso}} + 2E_{\text{int}}(M'_B, H^\bullet) - E_{\text{int}}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet})$$

Les énergies d'hydratation sont présentées dans le tableau 4.7. Dans le cas du Modèle de Défauts Isolés, l'énergie d'hydratation est de -1,01 eV par molécule d'eau. C'est une sur-estimation importante comparé à l'énergie d'hydratation déterminée par ABINIT (sans e^- 4d) qui était de -0,69 eV. De la même façon, les énergies d'hydratation déterminées pour les systèmes dopés à 12,5 % sont aussi assez fortement surestimées. Si on considère les positions

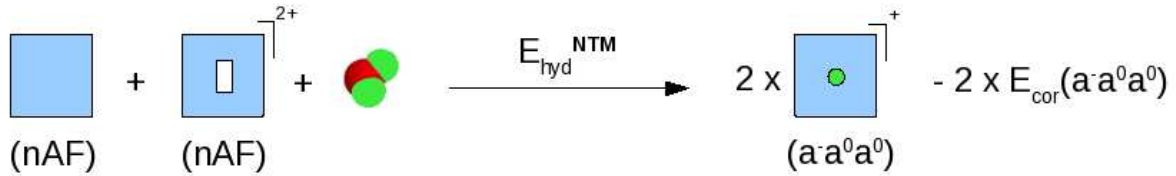


Fig. 4.10 Représentation simplifiée des mailles et des défauts qu'elles contiennent, intervenant dans le calcul de l'énergie d'hydratation dans le cas du Modèle de Défauts Isolés. En dessous, entre parenthèse est indiqué en notation de Glazer la présence éventuelle d'antiferrodistorsions, si il n'y en a pas, nAF est précisé. Comme le montre ce schéma, afin de tenir compte du caractère antiferrodistordue de la structure, il faut apporter une correction énergétique au calcul de l'énergie d'hydratation.

Tab. 4.7 Énergies d'hydratation de BaSnO₃ dopé accepteur (eV/H₂O). La colonne (1) correspond aux énergies d'hydratation déterminées en considérant les interactions des dopants avec la lacune et le proton en POS1, comme il est d'usage de le faire. La colonne (2) correspond aux énergies d'hydratation correspondant aux positions les plus stables de la lacune et du proton. La colonne (∞) correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque de BaSnO₃ (défauts isolés). Pour comparaison, la dernière colonne correspond aux données expérimentales (ΔH⁰) existantes, les concentrations de dopants sont indiqués entre parenthèses.

Dopant	(1)	(2)	(∞)	Δ H ⁰ (exp)
Ga	-0,89	-0,89	-1,01	
In	-1,21	-1,21	-1,01	[-0,61,-0,82] (12,5%) [97] [-0,67,-0,76] (25%) [97] -0,76 (50%) [81]
Y	-1,07	-0,93	-1,01	-0,62 (10%) [57] [-0,51,-0,61] (12,5%) [97] [-0,72,-0,75] (25%) [97] -1,05 (50%) [69]
La	-0,83	-1,56	-1,01	

les plus stables des défauts, ces énergies sont de -0,89, -1,21, -0,93 et -1,56 eV pour Ga, In, Y et La respectivement. C'est une surestimation assez importante, à la fois des énergies d'hydratation expérimentales et des énergies d'hydratation obtenues avec ABINIT (sans traitement des électrons 4d).

L'origine de ces surestimations semble résider dans le traitement asymétrique des systèmes lacunaires (maille cubique) et des systèmes protonés (antiferrodistordus) et semble donc lié à l'existence d'AFD lorsque les électrons 4d de l'étain sont explicitement traité. De toute évidence, les systèmes protonés sont plus stables, ce qui conduit à des énergies d'hydratation plus fortes. Il semble que ces interactions supplémentaires surviennent en deux endroits spécifiques : dans le cas du système protoné uniquement, et dans le cas des énergies d'interaction dopant-proton. Cela étant, l'énergie d'interaction entre le proton et l'AFD devrait être la même, que le dopant soit présent ou non. L'abaissement notable de l'énergie d'hydratation lors de la prise en compte de l'effet des dopants, semble témoigner de l'apparition d'une interaction supplémentaire, qui consisterait en une interaction entre le dopant et l'AFD. Cette interaction n'est en effet pas présente non plus dans le système lacunaire qui est cubique.

4.1.4 Conclusion

L'étude du matériau BaSnO_3 dans une supercellule 222, par le logiciel SIESTA (avec traitement explicite des électrons 4d de l'étain) a permis de déterminer des informations sur la structure électronique, sur les distorsions et sur les énergies de ce matériau dans diverses situations défectueuses. Les énergies d'interaction et d'hydratation ont également été déterminées. La structure cubique a un paramètre de maille de 4,21 Å, ce qui est sensiblement plus élevé que les 4,16 Å obtenus avec ABINIT (4,19 Å en prenant en compte les électrons 4d de l'étain [106]) et les 4,12 Å obtenus expérimentalement (+2%). Néanmoins, la phase de plus basse énergie est la structure antiferrodistordue, notée $a^+b^-b^-$ en notation de Glazer, de groupe d'espace $Pmn2_1$.

Les optimisations de géométrie ont néanmoins été réalisées à partir de la phase cubique. Cela présente l'avantage de se soustraire aux multiples configurations qui auraient découlé de la prise en compte des antiferrodistorsions dès le début de l'optimisation de géométrie. Les structures lacunaires conservent assez facilement le caractère cubique de la structure, mais le proton a tendance à générer l'antiferrodistorsion $a^-a^0a^0$. Ces considérations imposaient une correction lors du calcul de l'énergie d'hydratation dans le cadre du Modèle de Défauts Isolés. Cependant, elle n'a pas permis de compenser les interactions supplémentaires qui semblent exister entre les défauts (proton et dopant) et l'AFD. Ces interactions supplémentaires génèrent un décalage dans le profil énergétique des énergies d'interaction dopant-proton : les énergies des systèmes protonés sont trop stabilisés. Ainsi, à un décalage énergétique près, les énergies d'interaction correspondent à celles déterminées avec ABINIT, d'ailleurs les profils énergétiques générés par ces deux logiciels sont en très bon accord. Mais ces décalages perceptibles sur les énergies d'interaction dopant-lacune et dopant proton s'accumulent au lieu de se compenser et génèrent des énergies d'hydratation bien trop élevées. Celles-ci surestiment les énergies d'hydratation calculées par ABINIT, ainsi que les données expérimentales.

La présence des antiferrodistorsions exceptées, les données structurales concordent entre la modélisation par ABINIT (sans les électrons 4d de l'étain) et celle par SIESTA (avec traitement des électrons 4d). Elles mettent également en évidence l'importance de la taille des dopants dans les stabilisations des positions éloignées des défauts. Les positions les plus stables, comme attendu après l'étude menée avec le logiciel ABINIT ne sont pas systématiquement les positions 1, en dépit des considérations électrostatiques communes. À ce titre, les effets de taille des dopants sont étonnamment bien reproduits, en dépit de l'apparition de l'AFD et d'un paramètre de maille plus grand avec SIESTA. **Ainsi, du moins à cette concentration particulière de dopants (12,5%), il est mis en évidence qu'un gros dopant stabilisera davantage le proton en position 2, tandis qu'un petit dopant stabilisera davantage le proton en position 1. D'une certaine manière, cela met en évidence la prépondérance des interactions élastiques sur les interactions électrostatiques dans la stabilisation du proton dans le cas des gros dopants.**

4.2 Énergies d'hydratation de BSO à 3,7% de dopants

Pour mener à bien ces calculs, nous avons triplé la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace. En triplant la supercellule, il n'était pas possible d'adapter la grille de points K précédemment utilisée pour les supercellules 222 (grille $2 \times 2 \times 2$), l'étude a donc été restreinte au point Γ . Comme précédemment, nous avons d'abord considéré le matériau pur de structure pérovskite, mais l'incorporation des défauts a généré de manière systématique des distorsions de nature antiferrodistorsives. Ceci était très surprenant, car d'une part

les mêmes défauts n'avaient pas, ou avaient peu, généré d'AFD dans la supercellule 222, et par ailleurs, car les AFD ne sont *a priori* pas possible dans des supercellules impaires, pour des raisons de périodicité que l'on verra par la suite. Nous avons donc cherché à déterminer la phase antiferrodistordue de BSO pur, pour ce faire, nous avons réalisé une dynamique moléculaire de courte durée, dont l'objectif est double : générer du désordre et orienter la géométrie vers la configuration la plus stable. Cela fait, nous avons réoptimisé les positions atomiques du système. La structure optimisée est présentée figure 4.11. Sur chacune des faces des distorsions de nature antiferrodistorsives sont clairement identifiables, comme on peut également remarquer qu'elles ne se propagent pas de manière classique. L'énergie de ce nouveau système est abaissée de -1,29 eV, soit -0,05 eV par maille élémentaire et par rapport à la phase cubique. Une stabilisation du même ordre de grandeur que dans la supercellule 222 lors du passage de la phase cubique à la phase antiferrodistordue $a^+b^-b^-$ (-0,06 eV par maille élémentaire). La relaxation complète des paramètres de maille nous donne des paramètres de maille de $a' = 12,65 \text{ \AA}$, $b' = 12,66$, $c' = 12,65$; $\alpha = 90,1^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 90,0^\circ$. Aux erreurs numérique près, il s'agit d'une structure cubique.

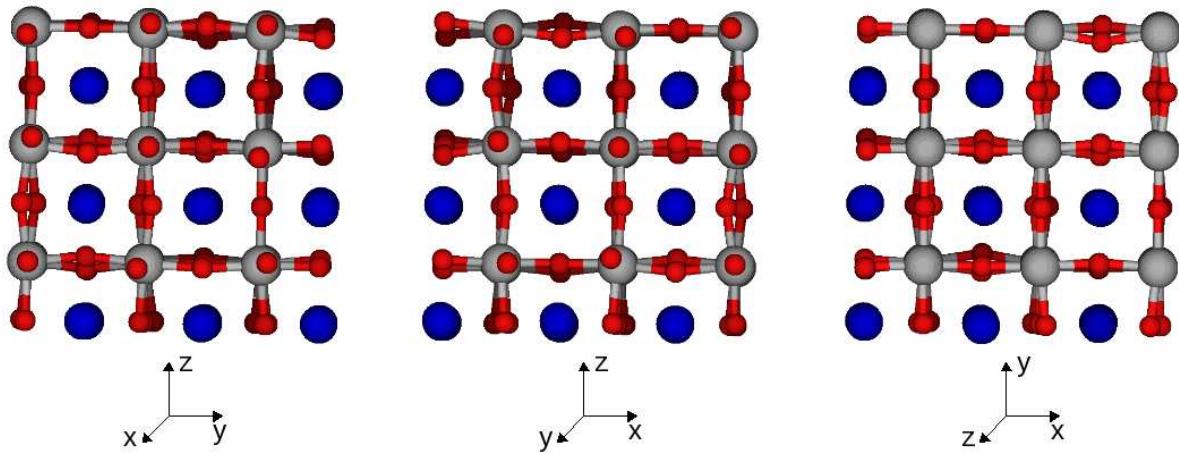


Fig. 4.11 Géométrie optimisée de BSO antiferrodistordu, dans une supercellule 333.

Afin d'explicitier davantage ce qui se passe dans cette structure, les mécanismes de propagation des AFD doivent être abordés. La figure 4.12 présente les antiferrodistorsions telles qu'elles se propagent classiquement. Il y a deux types de propagation, planaire d'abord, qui correspond à des déplacements concertés des atomes d'oxygène. Ensuite, il y a la propagation linéaire : d'un plan d'octaèdre à un autre, la distorsion se poursuit. En phase, les déplacements se produisent dans le même sens d'un plan à l'autre, tandis qu'en antiphase ces déplacements se font en sens opposés. Sur la figure, sont représentés en noir trois plans, ce qui correspond à ce que l'on trouve dans une supercellule 333. Le plan suivant est représenté en bleu. Les déplacements atomiques sont représentés par des flèches. Dans une supercellule 333, les prolongations ne sont *a priori* permises que si les déplacements en bleu vont dans le même sens que les déplacements du premier plan en noir. C'est la contrainte périodique. Et *a priori*, dans une supercellule 333, les propagations planaires et les propagations linéaires en antiphase ne sont pas permises. Ce qui revient à dire que, *a priori* les AFD ne peuvent pas se propager dans une supercellule 333.

Afin de comprendre les mécanismes qui permettent à ces antiferrodistorsions d'exister et de les caractériser, elles ont été étudiées suivant la direction $[100]$, c'est l'objet du schéma figure 4.13. Nous allons nous attacher à analyser la propagation linéaire et planaire des AFD autour des étains de la ligne $x = 3$.

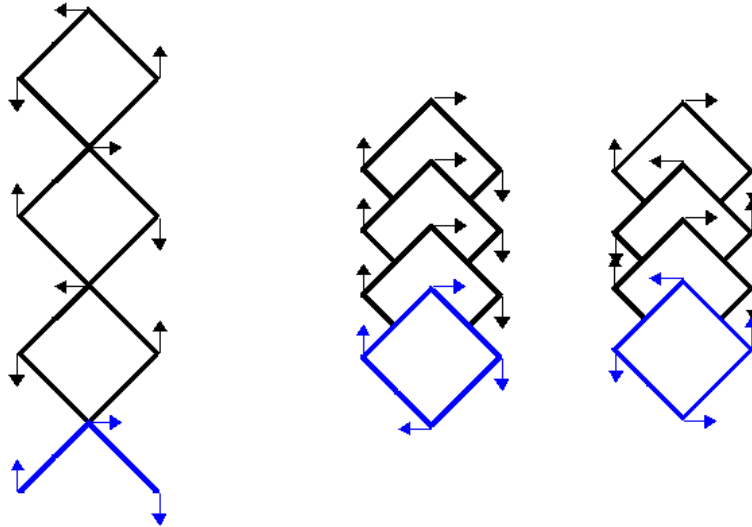


Fig. 4.12 Propagation des AFD au sein du matériau. À gauche, propagation planaire ; à droite, propagation linéaire, en phase et en antiphase respectivement. Les carrés correspondent aux bases carrées des octaèdres d'oxygène. En noir, trois mailles, comme dans une supercellule 333, en bleu, la prolongation suivante. Les flèches indiquent les déplacements atomiques.

Ainsi, d'un plan à l'autre, les atomes d'oxygène autour de l'étain $\text{Sn}(3,2)$ subissent les déplacements (les déplacements sont tous en degrés) :

- $[000]$: $(-3 +6 +6 -4)$, une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre ;
- $[\bar{1}00]$: $(-0 -6 -6 -0)$, deux rotations, deux atomes dans un sens et deux autres dans l'autre ;
- $[\bar{2}00]$: $(+6 -3 -8 +9)$, une rotation des oxygènes dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

Pour l'atome d'étain $(3,4)$, les déplacements sont les suivants :

- $[000]$: $(+2 -2 -8 +6)$, une rotation en sens inverse des aiguilles d'une montre ;
- $[\bar{1}00]$: $(-5 +6 +5 -6)$, une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre ;
- $[\bar{1}00]$: $(+5 -6 +1 -3)$, deux rotations, deux atomes dans un sens et deux autres dans l'autre.

Enfin, autour de l'atome d'étain $(3,6)$, les déplacements sont les suivants :

- $[000]$: $(+4 -4 +0 -2)$, deux rotations, deux atomes se déplacent dans un sens, deux autres dans l'autre sens ;
- $[\bar{1}00]$: $(+8 -0 -0 +6)$, une rotation en sens inverse des aiguilles d'une montre ;
- $[\bar{2}00]$: $(-9 +9 +4 -6)$, une rotation en sens inverse des aiguilles d'une montre.

Les propagations linéaires s'analysent d'un plan à l'autre. Pour chaque atome d'étain, on observe donc deux rotations dans des sens opposés, et une rotation intermédiaire. Cette dernière fait office de transition entre les deux premières rotations. Et afin de faciliter cette transition, certains déplacements sont drastiquement amoindris. Pour analyser les déplacements planaires, il faut se placer dans un plan donné. Lors d'une propagation planaire, les déplacements se font toujours de la même façon : la rotation d'un octaèdre dans un sens implique la rotation des octaèdres voisins dans le sens opposé. Autrement dit, dans une direction donnée, on a toujours une alternance de rotation dans le sens des aiguilles d'une montre avec une rotation dans le sens inverse. Dans notre cas, pour chaque plan donné, on observe bien deux rotations dans des sens opposés, mais aussi une rotation intermédiaire, plus complexe qui fait la transition entre les deux autres. Ainsi, les AFD s'adaptent à la

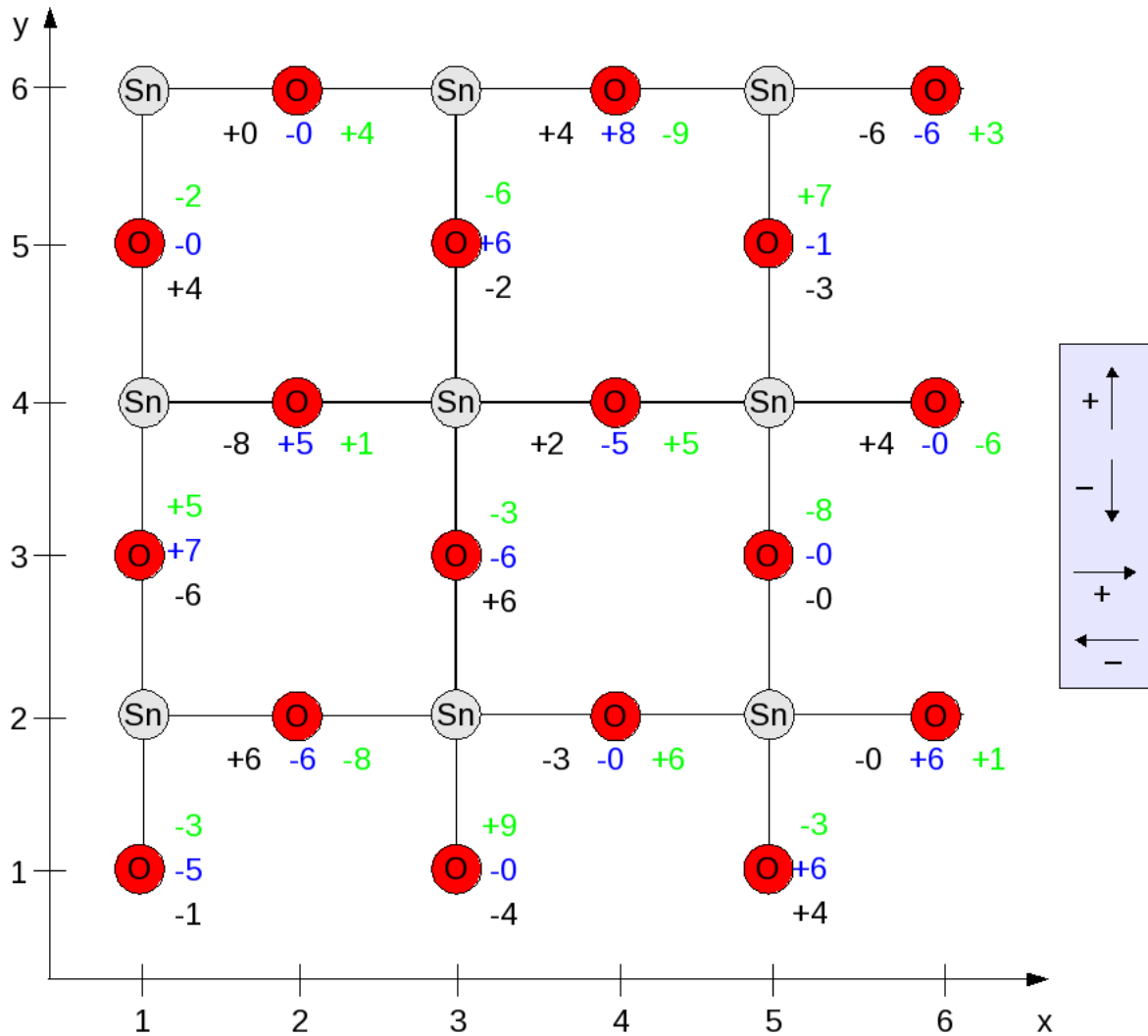


Fig. 4.13 Étude des AFD dans le système BSO en supercellule 333. La surface d'étain et d'oxygènes schématisés correspond à la surface [100] de la géométrie optimisée présentée figure 4.11. Les chiffres à proximité précise l'intensité du déplacement (degrés), et leur sens, en accord avec le système fléché présenté sur la droite. En noir, les déplacements du plan [000], en bleu, ceux du plan $\bar{1}00$ et en vert les déplacements du plan $\bar{2}00$. Les axes permettent d'attribuer des coordonnées aux atomes.

contrainte périodique par l'adoption de rotations intermédiaires d'octaèdres d'oxygène. De manière quasi systématique, cela se traduit également par une réduction drastique des déplacements pour quelques atomes particuliers du réseau. À partir de ces résultats, on peut raisonnablement estimer que des AFD analogues peuvent apparaître sur des supercellules impaires de plus grande taille (sc555 etc).

Les densités d'états électroniques de la phase de structure cubique et de la phase tiltée sont présentées figure 4.14. Le gap électronique de la structure cubique est de 3,1 eV, bien plus élevé que celui déterminé dans les supercellules 222 (2,0 eV). Étant donné qu'il n'y a pas d'autres différences que la grille de points K, de la sc222 à la sc333, nous attribuons ce changement au différent maillage de la zone de Brillouin utilisé. Le gap de la structure tiltée est de 0,8 eV, il est également plus élevé que celui calculé pour la structure antiferrodistordue $Pmnb$ dans la supercellule 222 (0,5 eV). Les antiferrodistorsions n'étant pas de même nature, elles sont peut-être à l'origine de la modification du gap, bien que le changement de points

K soit évidemment incriminé, comme dans le matériau parfaitement cubique. Les AFD dans les supercellules 333 étant adaptées, elles sont bien plus inhomogènes que celles de la supercellule 222, ce qui abaisse beaucoup la symétrie. Ceci explique pourquoi la densité d'états électroniques du composé pur est bien plus lisse et étalée que ne l'est celle du matériau cubique.

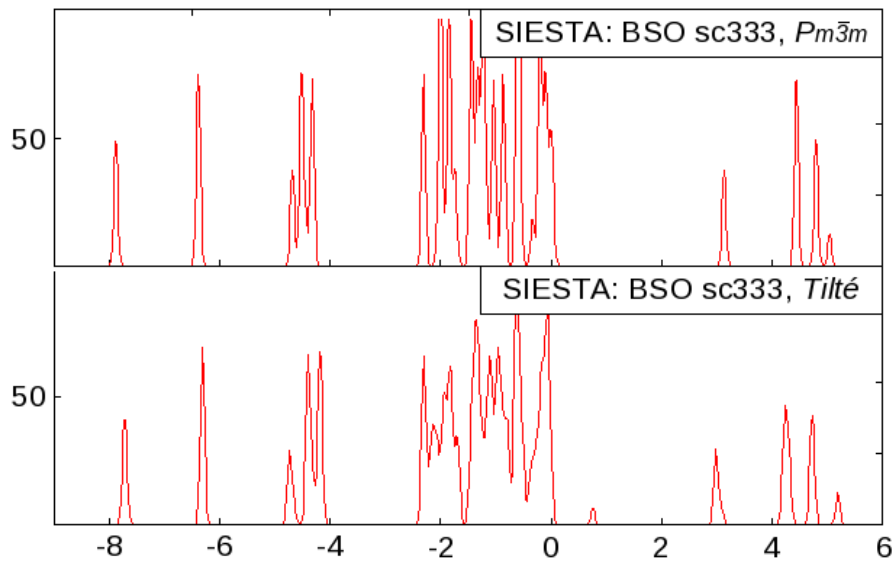


Fig. 4.14 Densité d'états électronique du matériau BaSnO_3 pur, dans sa phase cubique $Pm\bar{3}m$ et dans sa phase présentant des antiferrodistorsions $Pmnb$ (énergie en eV et intensité en unités arbitraires).

En dépit de la plus forte stabilisation de la phase tiltée, nous avons, comme précédemment utilisé la structure cubique de départ pour modéliser les défauts, ce qui limite le nombre de configurations possibles. Les structures défectueuses se sont toutes réorganisées vers la phase antiferrodistordue. Avec SIESTA, ce n'était pas le cas dans les supercellules 222. Une AFD est un déplacement concerté d'atomes, qui ensuite se propage à l'ensemble des autres atomes. Passant d'un nombre d'environ 40 atomes à un nombre de 135 atomes environ, en fonction des défauts, la probabilité que des déplacements atomiques concertés apparaissent a dû augmenter. C'est probablement la raison pour laquelle ces AFD sont toutes apparues dans les supercellules 333 et pas dans les supercellules 222, en dépit du fait que ces distorsions étaient contraintes par les limites périodiques du système.

L'idée sous-jacente de la modélisation dans une plus grande maille est de travailler à une concentration plus faible de dopants. Ainsi, seul un des étains a été substitué par un dopant. Cela correspond à une nouvelle concentration de dopants de $1/27$, soit environ de 4%. L'objectif est double, il s'agit d'une part de mettre en évidence l'effet de taille lié à la présence de gros dopants. Cette observation écarterait la seconde hypothèse qui consiste à dire que la stabilisation observée est une conséquence de la concentration et de la disposition particulière des dopants dans la sc222. D'autre part, on devrait également observer un abaissement (en valeur absolue) de l'énergie d'hydratation, puisqu'il a été observé expérimentalement que celle-ci augmentait (en valeur absolue) avec la concentration de défauts.

4.2.1 Analyse des défauts isolés

Cas de la lacune d'oxygène

Un atome d'oxygène a été enlevé et une charge +2 a été appliquée au système. L'optimisation de géométrie a conduit le matériau vers la phase antiferrodistordue. La distance Sn- \diamond -Sn est de 4,41 Å. Aux erreurs numériques près, cela correspond à un écart équivalent entre les deux atomes d'étain entre la supercellule 222 dans la phase cubique (4,38 Å SIESTA et 4,41 Å ABINIT) et la supercellule 333 antiferrodistordue. En revanche, les angles diffèrent beaucoup, ce qui est normal, étant donné que les AFD génèrent des déplacements d'atomes d'oxygène. Les moyennes des angles α et des angles β sont de 77,5° et de 78,8° respectivement, un réarrangement atomique plus important que ce qui était observé dans la phase cubique (80,2° avec SIESTA, 82,2 avec ABINIT). De même, les écarts d'angles sont conséquents, ils sont supérieurs à 5° alors qu'ils sont nuls dans la supercellule 222 modélisée par SIESTA ou par ABINIT, pour des raisons de symétries. Cela semble indiquer une plus grande interaction de la lacune avec son milieu environnant dans un système AFD que dans une phase cubique. Enfin, la pression (0,9) GPa est sensiblement abaissée comparée à celle obtenue par SIESTA, qui était déjà peu élevée à 1,4 GPa, et elle positive comparée à celle fournie par ABINIT (-3,8 GPa).

Cas du proton

Comme pour les précédentes modélisations, un proton est incorporé à la maille de BSO, à proximité d'un atome d'oxygène, la charge du système est +1. L'optimisation de la géométrie à partir de la phase cubique a généré le système antiferrodistordu. Ces antiferrodistorsions particulières (puisque adaptées à la contrainte périodique) brisent davantage la symétrie du système, que les antiferrodistorsions classiques que nous avons observées dans les supercellules 222. Il semble que l'asymétrie qui en résulte soit à l'origine de la différenciation des liaisons hydrogène. Ainsi, la distance H-O₂ est bien plus courte que la distance H-O₃, ce qui n'était pas observé dans le cas de BSO en supercellule 222. La distance H-O₂ est courte en comparaison de l'ensemble des liaisons hydrogène mesurées par les autres modélisations (1,82 Å contre 2,04 Å avec SIESTA et 2,11 Å avec ABINIT). Les autres données caractéristiques varient en conséquence : les angles $\widehat{O_2Sn_1O_1}$, $\widehat{O_3Sn_2O_1}$ et $\widehat{Sn_1O_1H}$ varient de telle sorte que la liaison hydrogène soit permise et accentuée. En accord avec le fait que la liaison hydrogène soit plus accentuée, la variation de ces angles est également plus forte.

Cas des dopants isolés

Comme précédemment, un étain a été remplacé par un dopant dans la supercellule, et une charge -1 a été attribuée au système. Les distances $\overline{Dop-O}$ mesurées sont répertoriées dans le tableau 4.8. Ces distances évoluent en accord avec les rayons de Shannon des dopants. Les distances $\overline{Dop-O}$ diminuent dans le cas du gallium qui a un rayon de Shannon plus petit que celui de l'étain alors qu'elles augmentent dans le cas de In, Y et La, qui sont plus gros que l'étain. Ces distances sont du même ordre de grandeur d'une modélisation à une autre, exception faite du lanthane. L'augmentation de la distance $\overline{Dop-O}$ est dans ce cas très nette (2,30 Å contre 2,24 Å avec ABINIT et 2,23 Å avec SIESTA dans les supercellules 222). La répartition de la pression à l'intérieur d'une plus grande maille semble avoir permis cette elongation. En effet, dans les modélisations dans les Sc222 atteignant 9,5 GPa avec ABINIT et 6,7 GPa avec SIESTA, alors qu'elle n'est que de 2,2 GPa dans cette plus grande maille. Il y a peut-être aussi un effet des AFD.

Tab. 4.8 Caractéristiques des mailles chargées -1 de BaSnO_3 contenant les dopants. Les dopants sont classés par ordre de rayon de Shannon croissant (coordinance 6).

Dopant	Ga	In	Y	La	Pur ($Pm\bar{3}m$)
Rayon de Shannon (Å)	0,62	0,80	0,90	1,03	0,69
$\text{Dop} - \text{O}$ (Å)	2,08	2,17	2,19	2,30	2,11
AFD?	oui	oui	oui	oui	oui
Pression (GPa)	0,4	1,0	1,2	2,2	0,0

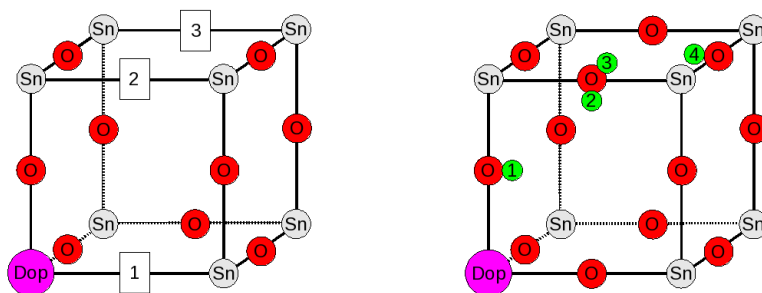


Fig. 4.15 Représentation simplifiée d'une partie de la supercellule 333 : les baryum ont été ôtés pour des raisons de clarté. Sur la représentation de gauche, les trois positions des lacunes les plus proches du dopant ; sur la représentation de droite, les quatre positions du proton les plus proches du dopant. Les positions les plus éloignées n'ont pas été représentées pour des raisons de clarté. Ces positions sont numérotées par ordre croissant d'éloignement au dopant.

4.2.2 Analyse des défauts interagissants

La modélisation des défauts interagissant est effectuée de façon analogue à ce qui a déjà été fait. Dopants et défauts sont insérés dans le même système et la somme de leur charge constitue la charge appliquée à la maille. Cependant, dans une supercellule 333, le nombre de configurations dopant-défaut possibles augmente comparé à une Sc222. Les configurations modélisées précédemment existent toujours, mais de nouvelles positions à plus longues distances apparaissent. Nous avons réalisé les calculs sur les mêmes positions que précédemment, et avons également considéré la position la plus éloignée du dopant. La figure 4.15 représente les positions que nous avons modélisé dans les supercellules 222, et qui restent valables dans une supercellule 333.

Interactions dopant-lacune

Cette interaction est déterminée en plaçant un dopant et une lacune d'oxygène dans le système. Ce système est chargé +1 (-1 pour le dopant, +2 pour la lacune), en accord avec la notation de Kröger-Vink. Les données caractéristiques de ces systèmes sont présentées dans les tableaux 4.9 et 4.10.

Analyse structurale : Dans le cas de la position 1, les distances $\text{Dop}-\diamond-\text{Sn}$ diminuent avec l'augmentation de la taille du dopant, mais, au contraire de qui était observé sur les supercellules 222, cette distance n'est pas systématiquement inférieure à la distance $\text{Sn}-\diamond-\text{Sn}$ (4,41 Å) obtenue dans le système avec la lacune indépendante. Avec la diminution de la distance $\text{Dop}-\diamond-\text{Sn}$, on observe l'augmentation de l'angle α , ce qui, bien qu'à une échelle

moindre, correspond à ce qui était observé avec SIESTA dans la supercellule 222. L'angle β varie entre $76,2^\circ$ et $77,3^\circ$, des valeurs proches de celles du système isolé ($77,5^\circ$ et $78,6^\circ$), plus proche que ce qui était observé dans les simulations sur les sc222. Les écarts à ces angles varient également, dans des proportions bien plus importantes : entre $2,4^\circ$ et $11,6^\circ$ pour α et $3,9^\circ$ et $9,4^\circ$ pour β . C'est une vraie différence avec les supercellules 222 précédemment modélisées, mais cette différence réside essentiellement dans l'apparition des AFD qui brisent les symétries du système. Certains dopants (In et La) semblent favoriser ces distorsions, au contraire de Ga et de Y.

Dès la position 2, et pour toutes les autres positions, les distances Sn- \diamond -Sn et les angles α et β sont redevenus très proches de ceux présentés par la modélisation de la lacune isolée. Les distances oscillent entre $4,35 \text{ \AA}$ et $4,46 \text{ \AA}$ contre les $4,41 \text{ \AA}$ attendus, tandis que les angles oscillent entre $77,2^\circ$ et $79,4^\circ$ contre les $77,5^\circ$ et $78,6^\circ$ attendus. Seuls les écarts d'angles varient encore considérablement. En POS2, pour l'angle α ils sont de $9,3^\circ$, $21,6^\circ$, $11,9^\circ$ et de $24,9^\circ$, et pour l'angle β ils sont de $8,7^\circ$, $19,1^\circ$, $7,0^\circ$ et de $14,3^\circ$, pour Ga, In, Y et La respectivement. Pour la lacune isolée, ces écarts sont de $5,1^\circ$ et de $5,7^\circ$. Pour les positions 3 et 4, ces écarts d'angles diminuent, mais peuvent toutefois atteindre des valeurs très élevées. Ils sont compris entre $6,7^\circ$ et $15,9^\circ$ pour POS3 et $5,6^\circ$ et $15,2^\circ$ pour POS4. Dans tous les cas, ce sont l'indium, l'yttrium et le lanthane qui génèrent ces écarts les plus importants. Il semble que cet effet soit important pour des dopants d'une certaine taille, bien qu'il ne soit pas proportionnel à la taille des dopants, l'indium générant la plupart du temps les distorsions les plus prononcées.

Les atténuations des distorsions observées, peuvent être le fait, d'une part, de la diminution de la pression exercée par les défauts qui est maintenant répartie dans un volume plus grand, ce qui amoindrit le déplacement des dopants observé précédemment (distances Dop- \diamond -Sn de POS1 notamment). D'autre part, nous travaillons désormais à une concentration de dopant aux alentours de 4% ce qui modifie la nature du matériau, mais aussi modifie la distribution des dopants. Si celle-ci est toujours homogène, les dopants sont dorénavant suffisamment éloignés pour qu'ils n'interagissent plus de manière concertée et symétrique sur les autres défauts. Enfin, nous travaillons pour la première fois dans un système complètement antiferrodistordu, qui est de plus particulier, car adapté aux contraintes périodiques de la simulation. Enfin, les distances Ga- \diamond -Sn et In- \diamond -Sn plus longues ou de même longueur questionne sur la prédominance de l'interaction électrostatique dans cette distorsion.

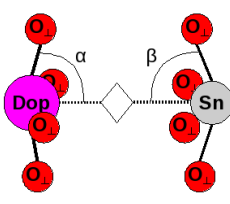
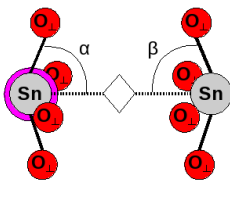
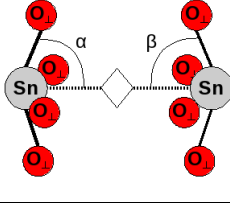
Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interaction entre le dopant et les lacunes d'oxygène ont été déterminées en accord avec la notation de Kröger-Vink, comme cela a été effectué avec ABINIT.

$$E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet}) = E_{tot}(host + M + V_O; +1) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + V_O; +2)$$

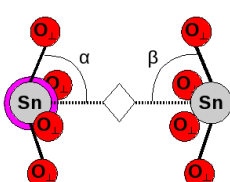
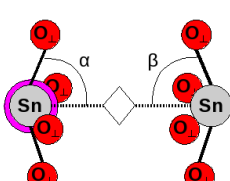
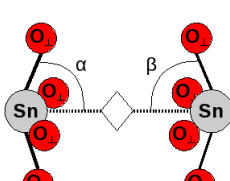
Les énergies d'interactions sont présentées dans le tableau 4.11. Une première constatation est la diminution très nette de la stabilisation de l'association dopant-lacune, comparées aux énergies d'interaction calculées dans les supercellules 222. Il semble que cet abaissement général des énergies d'interaction mette en évidence un effet de la concentration de dopant sur les énergies calculées.

Les énergies d'interactions déterminées sont toutes négatives à l'exception de la position 4 dans le cas du lanthane. Globalement, les interactions dopant-lacunes sont donc stabilisantes. Les énergies d'interactions les plus fortes sont localisées en POS1 et en POS2 et elles sont faibles pour les autres positions. Comme dans la supercellule 222 modélisée avec SIESTA,

Tab. 4.9 Données caractéristiques des systèmes BSO dopés et lacunaires en POS₁ et POS₂, modélisés par SIESTA. Les distances (en Angström) et les angles (en degrés) font références aux schémas à la gauche du tableau.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₁					
	Dop-◇-Sn	4,49	4,41	4,33	4,21
	α_{moy}	79,2	80,3	81,3	85,7
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	2,4	11,6	3,7	9,3
	β_{moy}	76,8	77,3	77,2	76,2
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	3,9	9,4	4,0	7,9
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,5	1,1	1,1	1,8
POS ₂					
	Sn-◇-Sn	4,42	4,46	4,43	4,44
	α_{moy}	79,0	79,1	77,8	77,2
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$	9,3	21,6	11,9	24,9
	β_{moy}	78,1	78,4	77,5	79,4
	$\beta_{max} - \beta_{min}$	8,7	19,1	7,0	14,3
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,6	1,1	1,3	2,1
Lacune isolée (MDIso)					
	Sn-◇-Sn		4,41		
	α_{moy}		77,5		
	$\alpha_{max} - \alpha_{min}$		5,7		
	β_{moy}		78,6		
	$\beta_{max} - \beta_{min}$		5,1		
	AFD?		oui		
	Pression (GPa)		0,9		

Tab. 4.10 Données caractéristiques des systèmes BSO dopés et lacunaires en POS_3 et POS_4 , modélisés par SIESTA. Les distances (en Angström) et les angles (en degrés) font références aux schémas à la gauche du tableau.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS_3					
	Sn- \diamond -Sn	4,41	4,44	4,43	4,45
	α_{moy}	78,4	78,2	78,4	78,8
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$	6,7	9,7	13,2	15,9
	β_{moy}	78,1	78,8	78,3	78,7
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$	8,9	12,1	9,5	13,1
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,5	1,1	1,3	2,3
POS_4					
	Sn- \diamond -Sn	4,42	4,42	4,43	4,35
	α_{moy}	77,9	79,1	78,2	79,0
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$	7,6	15,2	9,4	14,2
	β_{moy}	77,8	77,8	78,4	78,9
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$	5,6	5,9	12,5	9,1
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,5	1,1	1,3	2,3
Lacune isolée (MDIso)					
	Sn- \diamond -Sn		4,41		
	α_{moy}		77,5		
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$		5,7		
	β_{moy}		78,6		
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$		5,1		
	AFD?		oui		
	Pression (GPa)		0,9		

Tab. 4.11 Énergies d'interactions dopant-lacune (en eV) au sein de la supercellule 333 de BaSnO_3 . La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywiets a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-0,46	-0,04	-0,06	-0,00
In	-0,40	-0,15	-0,13	-0,08
Y	-0,17	-0,18	-0,16	-0,13
La	-0,58	-0,64	-0,20	0,09

la position 1 est plus stable avec le gallium et l'indium tandis que c'est la position 2 pour l'yttrium et le lanthane. Dans le cas de In, Y et La, on avait un résultat analogue avec ABINIT (sans électrons 4d). De plus, les énergies d'interactions en POS1 augmente avec la taille du dopant (La excepté) tandis qu'elles diminuent dans le cas de POS2, ce qui met en évidence un effet de taille. D'un point de vue électrostatique, on peut imaginer que placer la lacune d'oxygène entre un dopant et un étain est la position la plus stable : c'est la position à même de minimiser le plus la répulsion électrostatique entre les cations ($\text{Dop}^{+III}\text{-Sn}^{+IV}$ contre $\text{Sn}^{+IV}\text{-Sn}^{+IV}$ par ailleurs), mais ce n'est pas systématiquement le cas, notamment pour les gros dopants.

Corréler les distorsions observées aux énergies déterminées, notamment dans le cas des POS1 et POS2 n'est pas une chose aisée dans un système antiferrodistordu par nature très inhomogène. On peut néanmoins mettre en avant une fois encore la diminution des distances $\text{Dop}-\diamond\text{-Sn}$ avec la taille des dopants en POS1 et les forts écarts sur les angles α et β que l'on observe sur les positions 1 et 2 de la lacune. Pour les dopants de petites tailles (Ga et In - faibles distorsions), la stabilisation électrostatique opère et stabilise la position 1 ; pour des dopants plus gros, la position 2 serait davantage stabilisée (Y et La), la distorsion locale de l'environnement prenant le pas sur l'interaction électrostatique. Loin du dopant, ces deux interactions sont faibles, et les énergies d'interactions diminuent fortement, au point de s'annuler dans certains cas.

Interactions dopant-proton

Les résultats concernant les structure dopées et protonées dans des supercellules 333 sont présentés ici. Cette interaction est déterminée en plaçant un dopant et un proton dans le système. Ce système est chargé 0 (-1 pour le dopant, +1 pour la lacune), en accord avec la notation de Kröger-Vink.

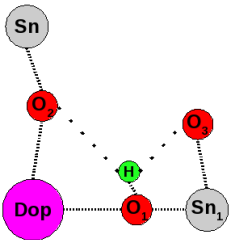
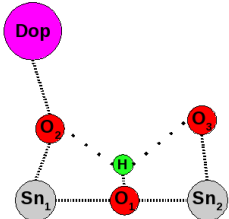
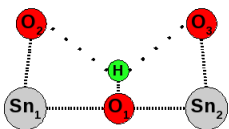
Analyse structurale : Les données caractéristiques de ces systèmes sont présentées dans les tableaux 4.12 et 4.13. On rappelle que la notation des oxygènes est relative à la position du proton : l'oxygène porteur du proton est toujours l'oxygène O_1 , quelque soit la position POSi du proton. Les oxygènes O_2 et O_3 sont les oxygènes avec lesquels le proton est susceptible de générer une liaison hydrogène. L'oxygène O_2 est systématiquement l'oxygène le plus proche du dopant, tandis O_3 est le plus éloigné. Comme dans les cas précédents, des effets de tailles sont remarquables, les distorsions qui apparaissent génèrent alors des liaisons hydrogène pouvant êtres très courtes. Cela étant, le système protoné isolé présente également une liaison hydrogène particulièrement courte, à 1,82 Å. Dans le matériau BSO protoné uniquement, c'est la liaison hydrogène la plus courte que nous avons rencontrée jusqu'à présent. Une liaison hydrogène favorisée par un dopant devra donc être plus courte que 1,82 Å.

L'analyse structurale des systèmes s'avère compliquée, dans la mesure où des tendances peuvent difficilement être dégagées. En effet, l'analyse des dopants de grosse taille montre que, souvent, les effets de taille que l'on avait observés dans les précédents systèmes sont inversés. Ainsi, dans le cas de POS₁, on s'attend à une distance HO₂ courte (HO₃ longue) pour le gallium et des distances HO₃ courtes (HO₂ longues) dans le cas de In, Y et La, évoluant en fonction de la taille du dopant. Cela constituerait une tendance en bon accord avec les observations effectuées avec les supercellules 222, mais comme on peut le remarquer, si les distances HO₂ sont bien plus longues que les distances HO₃, elles ne varient pas de manière linéaire, idem pour la position 3. Dans le cas de la position 2, on s'attend à ce que HO₃ soit la distance la plus courte pour le gallium (HO₂ la plus longue) et inversement pour les dopants In, Y et La. Or, c'est le contraire qui se produit pour le gallium et l'yttrium. On retrouve également des tendances perturbées dans le cas des positions 3, 4 et 5, sans que cela soit aussi préoccupant que dans le cas des positions 1 et 2, l'effet des dopants étant atténué à ces positions. Cela interroge sur l'occupation d'éventuels états métastables des positions des protons. Les systèmes, relaxés à partir des géométries cubiques, n'ont, semble-t-il, pas tous emprunté les mêmes déplacements atomiques pour se stabiliser ; les géométries finales ont pu être grandement influencées par l'apparition des distorsions de nature antiferrodistorsives. Jusqu'à présent, les systèmes analysés étaient particulièrement simple, même l'antiferrodistorsion dans le cas de la supercellule 222 modélisée avec SIESTA était reproduite et de même nature d'un dopant l'autre. Ici, ce n'est plus le cas. Une étape de vérification s'imposera donc par la suite, afin d'être certain de l'occupation des états les plus stables.

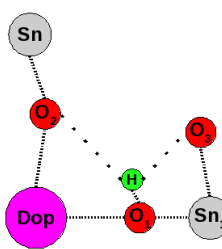
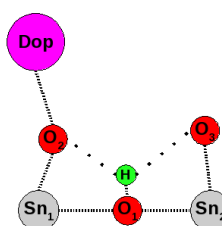
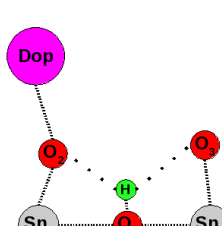
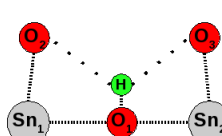
En dépit de certaines irrégularités, certaines tendances attendues sont à peu près bien reproduites. En POS₁, les gros dopants éloignant leurs atomes d'oxygène génèrent préférentiellement des distances HO₃ courtes tandis que la distance HO₂ est plus longues. C'est particulièrement remarquable dans le cas de l'yttrium (1,86 Å et 2,07 Å), néanmoins, les liaisons hydrogènes sont systématiquement plus courtes que celles générées par le proton isolé. Le gallium respecte aussi la tendance attendue : HO₂ est nettement plus courte que HO₃, ceci, en dépit du fait que la distance Dop-O₂ (2,15 Å) est plus longue que les distances Sn-O (2,11 Å) du matériau pur, ce qui est contraire à ce qui est attendu pour un petit dopant. En dehors de cette caractéristique, les angles et autres distances caractéristiques concordent et varient de telle sorte que la liaison hydrogène est favorisée. En POS₂, In et La produisent la tendance attendue, HO₂ est courte et forme une liaison hydrogène, mais c'est HO₂ et HO₃ qui sont les plus courtes pour Ga et Y, en contradiction avec les effets de taille. Pour cette position, les liaisons hydrogènes formées sont très courtes dans le cas de Ga, In et de La, plus courtes que dans le cas du système avec le proton isolé. D'une certaine manière un effet de taille est conservé pour cette position, même si pour certains dopants on se trouve dans une phase métastable. Angles et distances caractéristiques varient également dans le but de favoriser la liaison hydrogène dominante. Pour les autres positions, on observe toujours des alternances, tantôt formant une tendance, tantôt contre-tendance. Mais dans l'ensemble, les liaisons hydrogène sont du même ordre de grandeur que celles du système isolé ([1,75, 1,83] Å), à l'exception du gallium, en position 5, pour lequel elles sont de 2,00 et de 2,03 Å, soit bien supérieures à la liaison la plus courte formée par le proton isolé (1,82 Å). Cela témoigne d'une annulation de l'effet des dopants sur ces positions éloignées.

Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interaction dopant proton sont déterminées en se basant sur la notation de Kröger-Vink et sur les énergies de formations de défauts, via l'utilisation de l'expression :

Tab. 4.12 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₁ et POS₂, au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur. Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₁					
	H-O ₂	1,82	2,07	2,28	2,07
	H-O ₃	2,30	1,97	1,86	1,93
	Dop-O ₂	2,15	2,20	2,19	2,34
	$\widehat{O_2DopO_1}$	75,5	76,9	79,7	72,5
	$\widehat{O_3Sn_1O_1}$	78,4	75,1	73,4	74,8
	$\widehat{DopO_1H}$	79,6	89,3	94,1	86,8
	AFD ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,7	1,2	1,5	2,4
POS ₂					
	H-O ₂	1,77	1,67	2,37	1,54
	H-O ₃	2,39	2,52	1,83	2,52
	Dop-O ₂	2,17	2,21	2,21	2,37
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	82,7	69,7	82,1	66,5
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	71,4	84,8	72,0	86,6
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	99,9	78,6	100,2	69,7
	AFD ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,7	1,3	1,5	2,5
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂	1,82			
	H-O ₃	2,28			
	$\widehat{Sn_1-O_2}$	2,15			
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	71,8			
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	79,6			
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	85,4			
	AFD ?	oui			
	Pression (GPa)	1,1			

Tab. 4.13 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₃, POS₄ et POS₅, au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les étains entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous l'étain, dans un plan inférieur. Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₃					
	H-O ₂	2,50	1,78	2,20	1,78
	H-O ₃	1,75	2,35	1,87	2,18
	Sn-O ₂	2,12	2,17	2,14	2,17
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	83,2	70,9	77,8	72,5
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	70,7	80,8	72,6	77,6
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	83,2	83,9	96,2	83,6
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,8	1,3	1,5	2,5
POS ₄					
	H-O ₂	2,27	2,27	1,83	1,78
	H-O ₃	1,83	1,81	2,27	2,28
	Sn-O ₂	2,14	2,13	2,14	2,12
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	79,6	79,5	72,2	71,5
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	72,4	72,1	79,6	79,6
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	98,7	98,1	85,0	82,6
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,7	1,3	1,5	2,5
POS ₅					
	H-O ₂	2,00	1,80	2,26	1,84
	H-O ₃	2,03	2,28	1,80	2,20
	Sn-O ₂	2,14	2,16	2,14	2,15
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$	74,7	71,6	79,5	72,6
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$	75,0	79,6	71,6	78,2
	$\widehat{Sn_1O_1H}$	91,1	84,2	98,9	85,9
	AFD?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	0,7	1,3	1,5	2,6
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂		1,82		
	H-O ₃		2,28		
	Sn ₁ -O ₂		2,15		
	$\widehat{O_2Sn_1O_1}$		71,8		
	$\widehat{O_3Sn_2O_1}$		79,6		
	$\widehat{Sn_1O_1H}$		85,4		
	AFD?		oui		
	Pression (GPa)		1,1		

Tab. 4.14 Énergies d'interactions dopant-proton (en eV) au sein de la supercellule 333 de BaSnO_3 . La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywiets a été appliquée.

Dopant	POS ₁	POS ₂	POS ₃	POS ₄	POS ₅
Ga	-0,19	-0,09	-0,10	-0,07	0,12
In	-0,21	-0,11	-0,07	-0,07	-0,05
Y	-0,14	-0,11	-0,10	-0,04	-0,11
La	-0,08	-0,33	-0,02	-0,02	0,04

$$E_{int}(M'_B, H^\bullet) = E_{tot}(host + M + H; 0) + E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + M; -1) - E_{tot}(host + H; +1).$$

Les interactions dopant-proton calculées sont pour la grande majorité négatives (tableau 4.14), indiquant ainsi une interaction favorable, comme attendu du point de vue de considérations électrostatiques uniquement. La présence d'interaction positives plaide pour l'existence de configurations métastables : l'éloignement du dopant et des défauts ne peut *a priori* conduire qu'à une annulation des énergies d'interaction, mais pas à une déstabilisation. Comme dans le cas des interactions dopant-lacunes, les énergies d'interactions dopant-proton sont considérablement augmentées (algébriquement) : l'interaction est beaucoup plus faible, ce qui met clairement en évidence un effet de concentration de dopants. Également en accord avec les constatations faites partie "analyse structurale" sur l'existence éventuelle d'états métastables, seule la position 2 du proton est plus stable dans le cas du lanthane uniquement, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que ce soit également le cas de l'yttrium (si on se réfère aux résultats des calculs sur sc222). Ainsi, les positions 1 sont les plus stables pour tous les autres dopants. Avec l'éloignement du proton, les énergies d'interactions diminuent rapidement, comme constaté précédemment pour les distorsions structurales.

4.2.3 Énergie d'hydratation du matériau

L'énergie d'hydratation est déterminée en accord avec les méthodes développées précédemment. L'énergie d'hydratation dans le cas du modèle de défauts isolés (MDIso) est déterminée ainsi :

$$\Delta E_h^{MDIso} = 2E_{tot}(host + H; +1) - E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + V_O; +2) - E_{tot}(H_2O)$$

Dans le cas du modèle de défauts interagissant (MDInt), l'énergie d'hydratation peut s'exprimer à partir de l'énergie d'hydratation déterminée dans le modèle de défauts isolés et des énergies d'interactions dopant proton et dopant lacune comme suit :

$$\Delta E_h^{MDInt} = \Delta E_h^{MDIso} + 2E_{int}(M'_B, H^\bullet) - E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet})$$

À partir des énergies précédemment calculées, nous avons déterminé les énergies d'hydratation, dans le cas du modèle de défauts isolés et dans le cas du modèle de défauts interagissants avec les dopants. Étant données les incertitudes sur certaines géométries obtenues, il ne s'agit que d'une première estimation. Ces énergies sont présentées dans le tableau 4.15.

Les données expérimentales à diverses concentrations de dopant sont également présentées dans ce tableau.

L'énergie d'hydratation dans le cas des défauts non-interagissants a été calculée à -0,74 eV, en très bon accord avec celles déterminées par ABINIT dans les supercellules 222 (-0,69 eV). La prise en compte des énergies d'hydratation dans le cas des défauts interagissant s'avèrent modifier assez peu les énergies d'hydratation du modèle de défauts isolés. Pour le gallium, elle augmente sensiblement, à -0,67 eV tandis qu'elle diminue dans le cas des autres dopants, à -0,75, -0,84 eV et -0,76 eV respectivement. Dans l'ensemble, ces données modifient peu la valeur obtenue dans le cadre des défauts non-interagissants, même pour le lanthane, en dépit du fait qu'il existe encore de fortes distorsions qui stabilisent la position 2 du proton. Pour ce dopant, considérer les états initiaux et finaux les plus stables conduit encore à augmenter fortement l'énergie d'hydratation calculée ($\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_1$: -0,33 eV contre -0,76 eV pour $\text{POS}_m \rightarrow \text{POS}_m$), sans pour autant fournir une très forte énergie d'hydratation. D'une certaine manière, cela prouve que l'effet de taille de dopant est présent et est influent quelque soit la concentration de dopants.

Les données expérimentales disponibles à basse concentration de dopant ne sont pas très nombreuses. Kreuer *et al.* ont réalisé des courbes d'enthalpie d'hydratation qui mettent en évidence que ce paramètre évolue fortement avec la concentration de dopant, dans le cas du matériau BaSnO_3 dopé Y (figure 4.16) [57]. Quand la concentration de dopants augmentent, les enthalpies d'hydratation s'abaissent, jusqu'à, semble-t-il atteindre des paliers. Mais plus la concentration de dopants diminue, plus il semble que l'enthalpie d'hydratation augmente (algébriquement), et cette variation semble brutale. Les données relatives au cérate de baryum sont également présentées sur la figure 4.16 proviennent de très faibles concentrations de dopants, des mesures à 2,5 et 5% de dopants sont disponibles, et l'enthalpie d'hydratation change drastiquement entre les deux, passant de -125 kJ.mol^{-1} à -150 kJ.mol^{-1} . De tels changements traduisent une modification importante des interactions dopant-lacune et dopant-proton avec la concentration de dopant. Cependant, les points à basse concentration de dopant sont trop disparates pour indiquer une éventuelle saturation de l'énergie d'hydratation à une faible concentration de dopant. Pourtant, à moins d'invoquer un nouveau mécanisme d'interaction, on peut estimer qu'à une concentration suffisamment faible de dopants, une telle saturation devrait avoir lieu, dans la mesure où :

1. à faible concentration le dopage ne sera plus en mesure de modifier la nature du matériau et donc son affinité moyenne avec les molécules d'eau,
2. les dopants, suffisamment éloignés les uns des autres généreront systématiquement des interactions dopants-défauts de même intensité, quelle que soit la faible concentration de dopant.

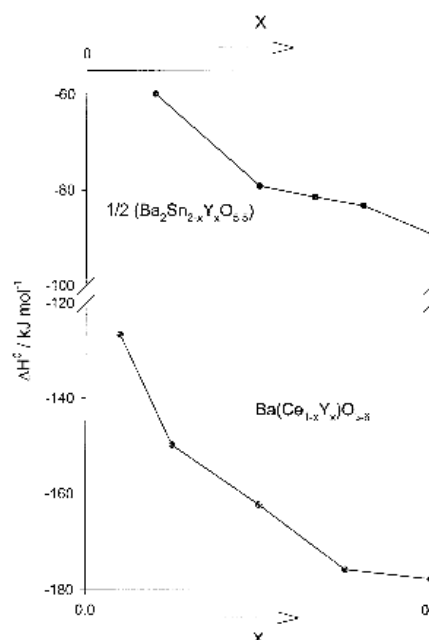


Fig. 4.16 Variation de l'enthalpie d'hydratation en fonction de la concentration de dopant, matériau BaCeO_3 et BaSnO_3 dopés Y [57].

Tab. 4.15 Énergies d'hydratation de BaSnO_3 dopé accepteur (eV/ H_2O). La colonne (1) correspond aux énergies d'hydratation déterminées en considérant les interactions des dopants avec la lacune et le proton en POS_1 , comme il est d'usage de le faire. La colonne (2) correspond aux énergies d'hydratation correspondant aux positions les plus stables de la lacune et du proton. La colonne (∞) correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque de BaSnO_3 (défauts isolés). Pour comparaison, la dernière colonne correspond aux données expérimentales (ΔH^0) existantes, les concentrations de dopants sont indiquées entre parenthèses.

Dopant	(1)	(2)	(∞)	ΔH^0 (exp)
Ga	-0,67	-0,67	-0,74	
In	-0,75	-0,75	-0,74	[-0,61,-0,82] (12,5%) [97] [-0,67,-0,76] (25%) [97] -0,76 (50%) [81]
Y	-0,85	-0,84	-0,74	[-0,47,-0,62] (5%) [97] -0,62 (10%) [57] [-0,51,-0,61] (12,5%) [97] [-0,72,-0,75] (25%) [97] -1,05 (50%) [69]
La	-0,33	-0,76	-0,74	

Les énergies d'hydratation que nous avons calculées sont basées sur l'énergie d'hydratation des défauts isolés. Celle-ci étant à -0,74 eV, elle est déjà du même ordre de grandeur que les énergies d'hydratation déterminées expérimentalement à des concentrations de 50 % d'indium où à 25 % d'yttrium. Cette énergie d'hydratation correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque du matériau, elle constitue une base que le dopant améliore ou dégrade, cela se traduit par l'augmentation ou la diminution de la stabilité des défauts en présence du dopant (pris en compte via les énergies d'interaction). En l'occurrence, les énergies d'interaction dopant-lacune et dopant-proton semblent affectées de manière égale par la diminution de la concentration de dopant, ce qui modifie peu les énergies d'hydratation. Dans le cas de l'indium, les énergies calculées à la concentration de 3,7 % de dopant sont du même ordre de grandeur que les énergies déterminées expérimentalement à 12,5 %, à 25 % et à 50 % de dopants. Dans le cas de l'yttrium, ces valeurs sont également très élevées et elles surestiment les données expérimentales au delà de 25 % de dopants.

Les présents résultats ont clairement mis en évidence une diminution forte des énergies d'interaction, mettant ainsi en évidence les effets de la concentration de dopants sur les énergies calculées à des concentrations plus élevées (supercellule 222, ABINIT et SIESTA). Une diminution des énergies d'hydratation calculées (en accord avec les données expérimentales) n'aurait pu se faire que si la lacune avait été moins destabilisée que le proton. Les calculs d'énergies d'hydratation à la concentration de 3,7 % de dopants, en fournissant des énergies encore particulièrement élevées indique que ce n'est pas le cas : la concentration des dopants semble avoir un effet analogue sur les énergies d'interaction, quelque soit le défaut. Une des pistes à étudier serait donc de prendre en compte les variations de volume des systèmes. En effet, ces variations de volume seront fonction de la concentration de dopants et de la nature des défauts présents. On peut ainsi estimer que cela aura un effet asymétrique sur les enthalpies d'interactions à même d'influencer les enthalpies d'hydratation, et peut-être de les rendre dépendantes de la concentration de dopants.

4.2.4 Conclusion

L'étude du matériau BSO pur dans une supercellule 333 avec le logiciel SIESTA (en traitant les électrons 4d de l'étain), a permis l'obtention de beaucoup d'informations, structurales et énergétiques. D'une part, en dépit des contraintes périodiques, des distorsions de nature antiferrodistorsive ont été mises en évidence. Elles correspondent à des antiferrodistorsions qui se sont adaptées à la contrainte périodique, soit en annulant le déplacement atomique de certains atomes d'oxygène, soit en modifiant la phase de l'antiferrodistorsion. La stabilisation énergétique associée est importante, du même ordre de grandeur que celle déterminée pour de vraies antiferrodistorsions dans les supercellules 222 (-0,05 eV contre -0,06 eV par maille élémentaire).

L'étude des défauts a été réalisée à partir de la phase cubique, afin de s'affranchir des multiples configurations de départ possibles dans un système antiferrodistordu. L'analyse structurale indique que certaines géométries ne respectent pas les effets de tailles décrits dans les supercellules 222. Il est possible que ce soit la conséquence des distorsions particulières que présentent ce système, mais il est possible que les géométries optimisées soient dans des configurations métastables et que d'autres géométries stabilisent davantage les énergies de ces systèmes. Une étape de vérification doit encore avoir lieu. Néanmoins, l'analyse structurale a montré que des effets de tailles subsistaient, notamment pour le lanthane qui génère de très courtes liaisons hydrogène dans le cas de la position 2 du proton, un phénomène tout à fait similaire à ce qui était observé dans les supercellules 222.

Les énergies d'interactions ont été calculées beaucoup plus basses que dans le cas des supercellules 222, ce qui met clairement en évidence un effet de la concentration de dopant dans les supercellules 222. Même si elles diminuent fortement, les énergies d'interactions ne s'annulent pas dans les positions les plus éloignées des dopants. En dépit de cette forte diminution des énergies d'interactions, les positions 1 et 2 des défauts restent les positions les plus favorisées, ce qui met clairement en évidence l'interaction favorable entre dopants et défauts, et ce, même dans les cas où des liaisons hydrogène fortes n'apparaissent pas pour stabiliser le proton (Ga et In en POS₁). **Cette constatation témoigne des interactions électrostatiques entre les défauts, qui stabilisent davantage le dopant et le proton en proche voisin. Cependant, la position 2 est une nouvelle fois la position la plus stable dans le cas du lanthane, avec toujours la formation d'une forte liaison hydrogène. L'effet de taille est donc conservé, même à basse concentration de dopants. Pour les gros dopants, la stabilisation qui opère en position 2 est donc supérieure à la stabilisation électrostatique qui opère en position 1.**

Cependant, les fortes énergies d'interactions se font de manière symétrique : les lacunes sont moins stabilisées, les protons également, il n'y a donc pas de paramètres à même de faire chuter l'énergie d'hydratation intrinsèque du matériau, un résultat en désaccord avec les données expérimentales disponibles. D'un point de vue calculatoire, seul un système lacunaire moins déstabilisé qu'un système hydraté est à même d'augmenter les énergies d'hydratation lors de l'abaissement de la concentration de dopants, mais une telle évolution n'est pas perceptible dans nos simulations dans la supercellule 333. Si elle n'opère pas à cette concentration de dopants, on peut douter qu'elle s'observe à une plus faible concentration de dopant encore. Une donnée manquante est la prise en compte des variations de volume entre les systèmes protonés et dopés, ces changements de volume pourraient s'avérer avoir un impact important sur les enthalpies d'interaction et d'hydratation. Une prochaine étape calculatoire serait d'évaluer l'incidence de ces variations de volume sur les énergies d'hydratation. De plus amples données, calculatoires et expérimentales sont nécessaires pour éclaircir ce point de désaccord entre expérience et théorie.

4.3 Énergies d'hydratation de BTO à 12,5% de dopants

BaTiO_3 est un matériau qui a été très étudié, tant en raison de sa forte constante diélectrique que de ses propriétés ferroélectriques, qui en font un matériau utilisé dans l'industrie des composants électroniques. Il présente deux phases polymorphiques connues : une phase pérovskite et une phase hexagonale. Toutes deux présentent des instabilités ferroélectriques (FE).

Dans le cas de la structure pérovskite, (structure haute température), la première phase ferroélectrique apparaît à une température inférieure à 130°C . Elle correspond au déplacement du titane suivant une direction cristallographique $[100]$. Il pointe alors avec un oxygène de l'octaèdre. Ce déplacement correspond à la phase tétragonale $P4mm$. En dessous de 5°C , les déplacements du titane se font dans les directions $[110]$, le titane s'oriente donc en direction deux atomes d'oxygène et pointe vers un des côtés de l'octaèdre, cette phase est orthorhombique et à un groupe d'espace $Amm2$. Enfin, à une température inférieure à -90°C , la phase ferroélectrique la plus stable correspond à un déplacement du titane suivant la diagonale du système, ce qui correspond à l'orientation $[111]$. Le titane se déplace vers trois atomes d'oxygène et pointe vers une des faces de l'octaèdre d'oxygène. Cette nouvelle structure est rhomboédrique, avec un groupe d'espace $R3m$. [29, 34].

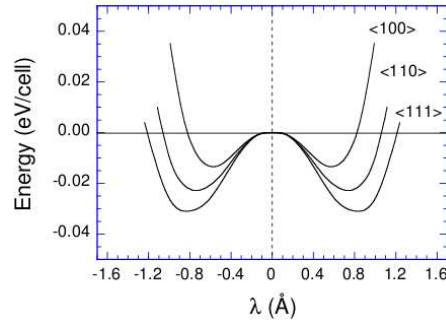


Fig. 4.17 Variation des énergies des différentes phases ferroélectriques dérivant de la phase cubique, en fonction du paramètre d'ordre correspondant au déplacement du titane [34].

De la même manière que pour BSO, nous avons entamé l'étude de BaTiO_3 en envisageant d'abord la structure cubique. Cette phase nous a conduit vers un paramètre de maille de $4,02 \text{ \AA}$. Comme attendu, c'est une surestimation classique en GGA des paramètres de maille expérimentaux ($4,00 \text{ \AA}$) [6, 51, 94]). Nous avons ensuite modélisé la phase ferroélectrique la plus stable de BaTiO_3 qui correspond à la phase rhomboédrique. À paramètre de maille identique, la phase ferroélectrique est effectivement plus stable que la phase cubique, de $-0,52 \text{ eV}$ pour une supercellule 222 , soit une stabilisation de $-0,06(5) \text{ eV}$ par maille élémentaire (5 atomes). Suite à ce déplacement de l'atome de titane, les nouvelles distances titane oxygène sont de $1,88 \text{ \AA}$ pour la plus courte et de $2,14 \text{ \AA}$ pour la plus longue, tandis que les distances Ti-O sont de $2,01 \text{ \AA}$ dans la phase cubique. Cela correspond à un déplacement de $0,23 \text{ \AA}$ par rapport au centre de l'octaèdre. La relaxation des paramètres de maille de la phase ferroélectrique fournie, un paramètre de maille égal à $4,01 \text{ \AA}$ et des angles $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 89,8(6)$. Les mesures expérimentales sont de $4,001 \text{ \AA}$ pour le paramètre de maille et de $89,56^\circ$ pour les angles [49, 80]. On a donc un très bon accord entre les données théoriques et les données expérimentales sur la phase FE de BaTiO_3 basse température. La phase antiferrodistordue, telle qu'elle existe dans la structure BSO a également été testée, mais la structure s'est réarrangée vers la phase cubique.

Les densités d'états électroniques de ces deux structures ont été déterminées, elles sont représentées figure 4.18. Le gap calculé de la phase cubique est de $1,7 \text{ eV}$ alors que le gap expérimental est de $3,2 \text{ eV}$. Cette sous-estimation est attendue en GGA, et avait déjà été constatée pour les systèmes BSO. Le gap de la phase ferroélectrique augmente notablement, il est de $2,2 \text{ eV}$. Les distorsions en général, et donc la distorsion ferroélectrique, sont de nature

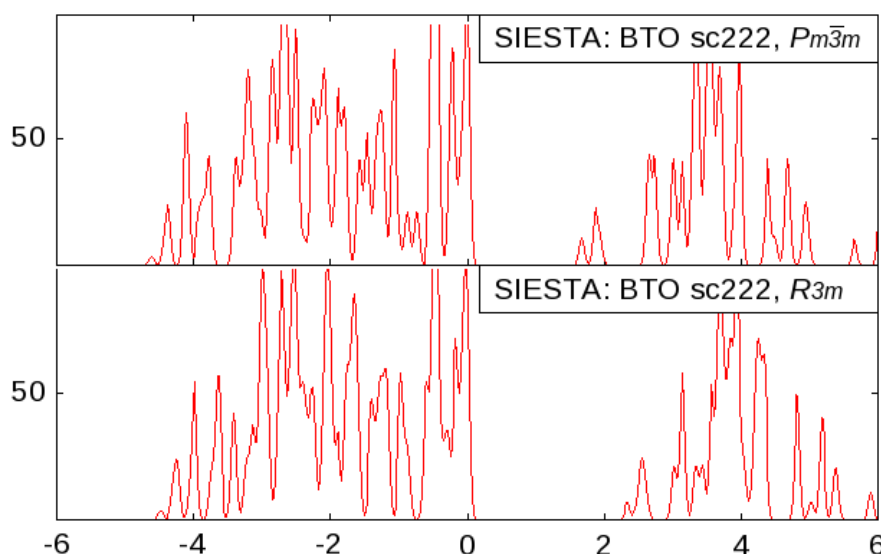


Fig. 4.18 Densité d'états électronique du matériau BaTiO_3 pur, dans sa phase cubique $Pm\bar{3}m$ et dans sa phase ferroélectrique $R3m$ (énergie en eV et intensité en unités arbitraires).

à délocaliser les bandes en énergie, une conséquence est la diminution de l'intensité des pics et un lissage de la DOS (réalisée dans les mêmes conditions). Sur la figure représentant la DOS de la phase cubique les pics ont été coupés, en raison de leur forte intensité, cela correspond bien à ce que nous observons plus haut. Mais pour le reste, les deux densités d'états électroniques se ressemblent beaucoup.

L'étude a tout de même été menée à partir de la structure cubique, qui présente l'avantage de limiter le nombre de configurations possibles des défauts. De plus, cette méthode permet au défaut, le cas échéant, de réorganiser son environnement distordu selon la configuration de plus basse énergie, ce qu'un choix arbitraire d'une configuration n'aurait peut-être pas permis. Comme on le verra par la suite, la majorité des défauts ont généré les distorsions ferroélectriques. Afin d'homogénéiser les calculs d'énergie d'interaction et d'hydratation, nous avons fait en sorte de générer les phases ferroélectriques pour tous les défauts, même pour ceux qui les ont pas générés spontanément (lacune d'oxygène isolée, In et La isolés). L'intégralité des systèmes BTO défectueux que nous allons voir ont donc adopté la phase ferroélectrique. Cependant, les distorsions ferroélectriques ne sont généralement pas en phase, c'est à dire que tous les atomes de titane ne s'orientent pas dans les mêmes sens. Cette orientation dépend de la nature des défauts ou de leur configuration les uns par rapport aux autres. Bien que l'analyse de ces déplacements serait intéressants du point de vue d'une étude sur la ferroélectricité, nous nous focaliserons sur les distorsions de l'environnement local des défauts.

4.3.1 Analyse des défauts isolés

Cas de la lacune d'oxygène

Comme dans les systèmes précédents, ce défaut est généré en enlevant un atome d'oxygène de la structure, et en chargeant la maille +2, en accord avec la notation de Kröger-Vink, dans laquelle la création d'une lacune d'oxygène s'accompagne d'un déficit de 2 électrons dans la structure. L'optimisation de géométrie conduit à une distance $\text{Ti}-\diamond-\text{Ti}$ de 4,37 Å. Ceci montre que la répulsion électronique éloigne beaucoup les deux atomes de titane, la distance

Ti-O-Ti du composé pur étant de 4,02 Å. Cela correspond à un éloignement de 9%, plus important que ce qui était observé avec BSO (+4% avec SIESTA et + 6% avec ABINIT), ce qui est révélateur du caractère ionique plus marqué du titane. Afin d'augmenter les densités électroniques dans la zone lacunaire, les atomes d'oxygène se réorientent, comme le montre le schéma 4.19. La structure ferroélectrique abaisse la symétrie du système : il y a de fortes disparités (4°) entre les angles $\text{O}_\perp \text{TiO}_\perp$ à partir desquels on détermine les angles moyen α et β . Néanmoins, en moyenne ces angles sont approximativement égaux et valent $81,9^\circ$, une valeur proche de celles mesurées sur les systèmes BSO, avec ABINIT et SIESTA (environ 82°). À la différence de l'ensemble des autres systèmes défectueux, l'optimisation de la géométrie à partir de la phase cubique n'a pas généré la phase ferroélectrique, nous avons donc dû générer l'antiferrodistorsion artificiellement. Après relaxation, le système a une pression de -2,6 GPa, c'est à dire que le système est en tension.

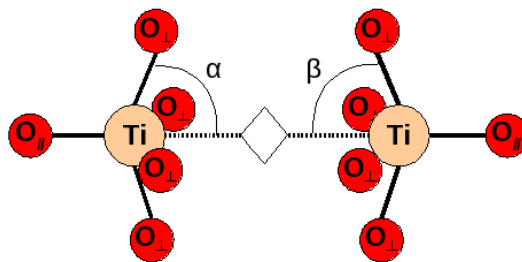


Fig. 4.19 Représentation de l'environnement local d'une lacune d'oxygène au sein du matériau BTO. Les angles α et β sont définis comme étant la moyenne des quatre O_\perp .

Cas du défaut protonique

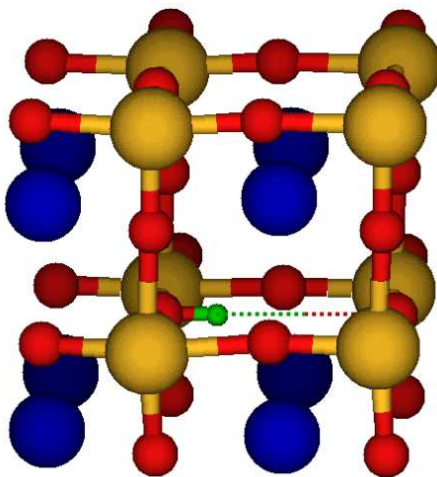


Fig. 4.20 Géométrie optimisée de BTO protoné.

Le proton est introduit à proximité d'un atome d'oxygène, dans une maille chargée +1. L'optimisation de géométrie, conduit le système vers la phase ferroélectrique. Sans procéder à une analyse approfondie des déplacements ferroélectriques dans ce système, il est intéressant de remarquer la manière dont le proton influence les déplacements. La figure 4.22 montre ainsi que les distances Ti-O des oxygènes second voisin du proton s'allongent : le déplacement ferroélectrique se fait dans le sens opposé. Le plus surprenant est que dans le plan parallèle, le déplacement se fait dans l'autre sens, ce qui indiquerait une tendance à la ferroélectricité dans cette direction. On suspecte la répulsion $\text{H}^{+I}-\text{Ti}^{+IV}$ d'être à l'origine de ce déplacement ferroélectrique particulier, mais il est surprenant que celui-ci ne se propage pas d'un plan à l'autre en conservant le sens de ce déplacement initial. C'est une observation qui est également constatable sur une représentation de la géométrie optimisée de BaTiO_3 protoné par Xiong *et al.* [95]. La distance O-H est de 0,98 Å. Les déplacements ferroélectriques brisent la symétrie du système, une des conséquences est l'orientation préférentielle du proton en direction d'un des atomes d'oxy-

gène, mais il est surprenant que celui-ci ne se propage pas d'un plan à l'autre en conservant le sens de ce déplacement initial. C'est une observation qui est également constatable sur une représentation de la géométrie optimisée de BaTiO_3 protoné par Xiong *et al.* [95]. La distance O-H est de 0,98 Å. Les déplacements ferroélectriques brisent la symétrie du système, une des conséquences est l'orientation préférentielle du proton en direction d'un des atomes d'oxy-

gène second voisin avec lesquels il est susceptible de générer une liaison hydrogène. Ainsi, les distances H-O sont de 2,04 Å et de 2,31 Å. De même, les angles $\widehat{O_2Ti_1O_1}$ et $\widehat{O_3Ti_2O_1}$ ne sont plus égaux et sont de 80,2° et 83,0°, le proton étant orienté en direction de l'atome d'oxygène vers lequel il interagit le plus ($\widehat{O_2Ti_1O_1} < \widehat{O_3Ti_2O_1}$). C'est un résultat différent de ce qui a été observé avec BSO modélisé par ABINIT et SIESTA, dans lequel le proton ne s'orientait pas préférentiellement en direction d'un de ces oxygènes. Après optimisation de géométrie, la pression finale dans le système est de 0,4 GPa : le proton met légèrement le système en pression.

Cas des dopants isolés

Un des dopants, Ga, In, Y ou La substitue un titane dans la maille de BTO chargée -1, puis la géométrie est optimisée. Les données caractéristiques concernant les systèmes dopés sont présentées dans le tableau 4.16. Dans la phase ferroélectrique, les dopants subissent également des déplacements ferroélectriques, ceci est observé pour tous les dopants, quelque soit leur taille. En conséquence, les distances Dop-O ne sont pas de la même longueur. Les écarts entre les distances les plus courtes et les distances les plus longues sont compris entre 0,006 Å (In) et 0,06 Å (La). Les distances Dop-O, ainsi que la moyenne des distances Dop-O reflètent les tailles des dopants. Plus celui-ci est gros, plus il repousse ses oxygènes premiers voisins. D'ailleurs, les distances Dop-O sont très proches de celles qui ont été déterminées par SIESTA et par ABINIT sur le système BSO (pour In, Y et La, ces distances sont respectivement de 2,15, 2,17 et 2,23 Å par SIESTA contre 2,15, 2,18 et 2,24 Å par ABINIT). Les pressions des systèmes sont positives et augmentent avec les rayons de Shannon des dopants. Seul Ga génère une pression négative. Ceci est en désaccord avec le rayon de Shannon du gallium qui est pourtant supérieur à celui du titane, et avec la moyenne des distances Ga-O qui est supérieure à la moyenne des distances Ti-O dans le système ferroélectrique pur (2,07 Å contre 2,01 Å).

Tab. 4.16 Caractéristiques des mailles chargées -1 de BaTiO₃ contenant les dopants. Les dopants sont classés par ordre de rayon de Shannon croissant (coordination 6).

Dopant	Ga	In	Y	La	Pur (<i>R</i> _{3m})
Rayon de Shannon (Å)	0,62	0,80	0,90	1,03	0,61
Dop-O (courte)	2,05(9)	2,13(4)	2,15(0)	2,21(5)	1,88
Dop-O (longue)	2,07(4)	2,14(0)	2,15(9)	2,27(7)	2,14
$\overline{Dop - O}$ (Å)	2,07	2,14	2,15	2,25	2,01
Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui	oui
Pression (GPa)	-2,1	2,6	4,0	8,4	-1,5

4.3.2 Analyse des défauts interagissants

La modélisation de défauts interagissants est effectuée de la même manière que précédemment. À partir des structures dopées, un atome d'oxygène est enlevé ou un proton est rajouté, les différentes configurations possibles sont présentées figure 4.21.

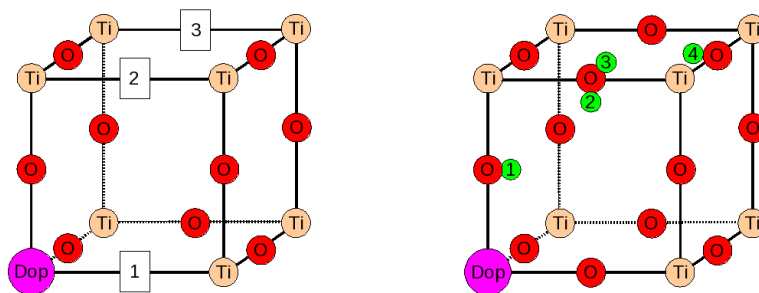


Fig. 4.21 Représentation simplifiée de la supercellule 222 : les baryum ont été ôtés pour des raisons de clarté. Sur la représentation de gauche, les trois différentes positions des lacunes ; sur la représentation de droite, les quatre différentes positions de l'hydrogène. Ces positions sont numérotées par ordre croissant d'éloignement au dopant.

Interactions dopant-lacune

Les interactions dopant lacune sont prises en compte en plaçant dans la même supercellule les défauts qui étaient précédemment isolés. Dans le cas des interactions dopant lacune d'oxygène, on place un dopant et une lacune d'oxygène dans la supercellule 222 de BaTiO_3 . La charge associée à la présence simultanée de ces deux défauts est +1.

Analyse structurale : Les données caractéristiques des systèmes contenant à la fois un dopant et une lacune sont présentées dans le tableau 4.17. Les dopants In et Y ont des comportements très similaires vis à vis de la lacune d'oxygène, quelque soit la position de celle-ci. En revanche, le lanthane et le gallium ont des comportements plus singuliers.

En POS_1 , la distance $\text{Dop} \diamond \text{Ti}$ est plus courte que l'ensemble des distances $\text{Ti} \diamond \text{Ti}$ mesurées par ailleurs. Ceci a déjà été remarqué précédemment : la répulsion électrostatique est plus faible entre deux éléments de degré d'oxydation +III et +IV qu'entre deux éléments de degré d'oxydation +IV. De plus, tous les dopants (Ga excepté) sont ici plus gros que le titane qu'ils substituent, en conséquence, les systèmes sont sous pression. La lacune placée à proximité du dopant permet d'amoindrir cette pression. Pour le gallium, c'est un peu différent, les systèmes relaxés indiquent tous une pression négative, comme pour le système dopé Ga uniquement. Cela étant, cette pression est moins négative que celle du matériau ferroélectrique (-2,6 GPa). Néanmoins, cela laisse suspecter que le gallium serait plus petit que le Ti dans le système BTO, contrairement à ce que laisse suggérer les rayons de Shannon (0,62 Å contre 0,61 Å). Une des conséquences est l'apparition d'une distance $\text{Ga} \diamond \text{Ti}$ bien supérieure à celle des autres dopants 4,32 Å, et faiblement plus courte que la distance $\text{Ti} \diamond \text{Ti}$ du système avec la lacune isolée. Dans le cas de In et de Y, les distance $\text{Dop} \diamond \text{Ti}$ sont de 4,15 Å et de 4,17 Å et les pressions des systèmes sont de 2,1 GPa et de 3,5 GPa, soit 1 à 2 points plus basses que les pressions des autres positions de la lacune. Mais c'est pour le lanthane que l'effet est le plus remarquable : la pression en POS_1 passe de 4,1 GPa à plus de 8 GPa dans les autres positions. Ce comportement particulier du La correspond à une réorganisation du système telle que nous en avons parlé dans le cas de l'étude de BSO par SIESTA (figure 4.6)

En accord avec une faible variation de la distance $\text{Ga} \diamond \text{Ti}$, les angles α et β ne varient pas beaucoup, comparés à ceux du système lacunaire uniquement. Pour l'indium et l'yttrium, les angles α et β présentent les mêmes tendances. α est supérieur à β , ce qui indique que c'est le dopant, ou l'élément de plus faible degré d'oxydation, qui permet la plus forte réorganisation du système. Le lanthane présente les plus fortes distorsions, avec une distance $\text{Dop} \diamond \text{Ti}$ particulièrement faible à 3,95 Å. De plus, le lanthane se déplace fortement en direction de

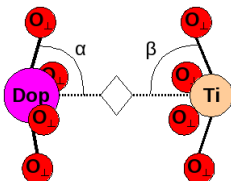
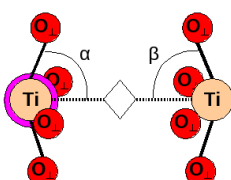
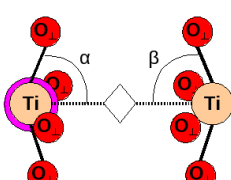
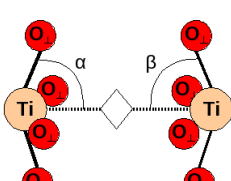
la lacune, ce qui conduit à l'apparition d'angle α et β extrêmes : $105,0^\circ$ et $78,8^\circ$. Les déplacements ferroélectriques impliquent une non-équivalence par symétrie des angles mesurés. Afin de déterminer l'amplitude des angles α et β , l'écart entre l'angle minimal et l'angle maximal est déterminé. Il est remarquable que pour les angles α , cet écart soit systématiquement faibles. Pour les gros dopants, il s'agit d'une conséquence de la pression générée par les dopants sur leurs atomes d'oxygène voisin. Les oxygènes sont tous systématiquement repoussés, ce qui est contraire au mécanisme à l'œuvre dans un déplacement ferroélectrique. L'angle β est proche des angles déterminés pour la lacune isolée. Les écarts à cet angle sont du même ordre de grandeur pour l'indium et l'yttrium ($4,6^\circ$ et $4,0^\circ$ respectivement, contre en moyenne un écart de $4,4^\circ$). Pour le gallium et le lanthane ces écarts sont faibles ($0,6^\circ$ et $2,4^\circ$ respectivement).

Dans le cas de POS₂, un retour à la normale s'opère, la normale étant le système lacunaire isolé. Les distances Ti \diamond Ti sont proches de celles du système isolé, ($4,35$ - $4,37$ Å contre $4,37$ Å). En moyenne, les angles sont également proches de ceux du système lacunaire isolé. Les paramètres qui varient principalement sont les écarts entre les angles $\alpha_{max} - \alpha_{min}$ et $\beta_{max} - \beta_{min}$. Ainsi, les angles α (les angles qui concernent le titane à proximité du dopant) sont en moyenne de 80° , avec des écarts importants, allant de $12,7^\circ$ à $22,4^\circ$, contre environ 82° et $4,3^\circ$ dans le système isolé. La proximité au dopant permet une plus grande déformation du réseau d'oxygène, d'autant plus que cela permet encore au système d'abaisser sa pression. Ceci explique pourquoi la pression varie en augmentant au fur et à mesure que la lacune s'éloigne. Encore une fois, le lanthane a un effet particulier, dans la mesure où cette déformation est vraiment très importante ($+22,4^\circ$). À l'opposé, pour tous les dopants, la moyenne des angles β et les écarts d'angles associés sont très proches de celle du système lacunaire isolé. Cet écart est de $5,3^\circ$ pour In et Y et de $9,7^\circ$ pour La, contre $3,9^\circ$ pour la lacune indépendante.

C'est, sans surprise, en POS₃ de la lacune que l'on retrouve les distorsions les plus proches de celle où la lacune est isolée. Distances, angles et écarts d'angles sont proches de ceux obtenus pour le défaut isolé. On a ainsi des distances comprises en $4,33$ Å et $4,36$ Å contre $4,37$ Å, des angles compris entre $81,2^\circ$ et $82,7^\circ$ contre $81,9^\circ$ en moyenne et des écarts compris entre $1,6^\circ$ et $7,6^\circ$ (La) contre $4,7^\circ$. À noter que la plupart des extrema sont observé pour La, ce qui prouve que ce dopant agit encore au travers des déformations du réseau d'oxygène sur de longues distances.

Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interactions sont présentées dans le tableau 4.18. Elles sont toutes négatives, ce qui implique que l'association dopant-lacune est stabilisante. Ces énergies sont plus stables en POS₁, pour Ga, In et La tandis que c'est POS₂ dans le cas de l'yttrium. Les positions 1 et 2 sont aussi nettement plus stables que les positions 3, à l'exception du gallium. Probablement un effet de taille, il a été observé que les réarrangement atomiques sont importants en POS₁ et restent très importants en POS₂ ($\alpha_{max} - \alpha_{min}$) avec les gros dopants. Comparé aux autres systèmes, les systèmes dopés gallium présentent de modestes distorsions structurales, notamment en POS₂ et POS₃, il semble que cela suffise pour que la position 1 soit bien plus stable que les autres positions. Les distorsions générées par l'indium et l'yttrium se sont avérées être du même ordre de grandeur, néanmoins, le profil énergétique présenté est différent pour ces deux dopants. Alors que les énergies sont proches en POS₁ et en POS₂ pour In, POS₂ est nettement plus favorable pour l'yttrium. Enfin, les énergies d'interaction lanthane-lacune sont très élevées, notamment dans le cas de la position 1. Nous avons fait remarquer précédemment d'importantes distorsions pour cette position, il semble qu'elles stabilisent considérablement le système dans cette configuration. En POS₂, les réarrangements atomiques restaient également forts, mais la stabilisation, bien que forte est nettement inférieure à POS₁. Enfin, POS₃ est également particulièrement stable,

Tab. 4.17 Données caractéristiques des systèmes BTO dopés et lacunaires, modélisés par SIESTA. Les distances (en Angström) et les angles (en degrés) font références aux schémas à la gauche du tableau.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS1					
	Dop- \diamond -Ti	4,32	4,15	4,17	3,95
	α_{moy}	84,2	86,4	85,1	105,0
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$	0,1	0,6	0,5	0,8
	β_{moy}	81,7	82,3	82,3	78,8
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$	0,6	4,6	4,0	2,4
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	-1,4	2,1	3,5	4,1
POS2					
	Ti- \diamond -Ti	4,36	4,37	4,38	4,35
	α_{moy}	82,3	80,8	80,5	79,5
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$	2,9	12,7	14,9	22,4
	β_{moy}	82,4	82,4	82,2	82,2
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$	4,6	5,3	5,3	9,7
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	-0,8	3,4	4,7	8,8
POS3					
	Ti- \diamond -Ti	4,36	4,35	4,35	4,33
	α_{moy}	82,5	82,2	81,8	81,2
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$	4,2	4,3	4,4	7,6
	β_{moy}	82,7	82,3	82,1	82,2
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$	4,7	2,2	1,7	1,6
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	-1,7	3,7	5,1	9,8
Lacune isolée (MDIso)					
	Ti- \diamond -Ti		4,37		
	α_{moy}		81,9		
	$\alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{min}}$		4,7		
	β_{moy}		82,4		
	$\beta_{\text{max}} - \beta_{\text{min}}$		3,9		
	Déplacements FE ?		oui		
	Pression (GPa)		-2,6		

Tab. 4.18 Énergies d'interactions dopant-lacune (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaTiO₃. La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywiets a été appliquée.

Dopant	POS ₁	POS ₂	POS ₃
Ga	-0,72	-0,33	-0,28
In	-0,79	-0,77	-0,38
Y	-0,77	-0,95	-0,45
La	-2,20	-1,87	-0,74

puisque l'énergie d'interaction est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour In ou Y en POS₁, une conséquence des distorsions longues portées générées par ce dopant.

Les énergies d'interactions précisent la stabilité, la réactivité, du système de départ. Plus l'interaction est stabilisante, plus le système de départ est stable et moins il sera réactif. En revanche, plus elle est faible, moins le système de départ sera stable et plus il sera réactif. Ainsi, au regard de ces seules énergies d'interactions, on peut penser que les systèmes dopés gallium, indium et yttrium devraient être réactifs. En revanche, les fortes énergies d'interaction avec les lacunes observées pour le lanthane seront problématiques, elles devront être compensées par de très fortes énergies d'interaction avec le proton pour permettre de bonnes énergies d'hydratation.

Interactions dopant-proton

Les interactions dopant-proton sont prises en compte en plaçant dans la même supercellule ces défauts qui étaient précédemment isolés. Ainsi, on place un dopant et un proton dans la supercellule 222 de BaTiO₃. La charge associée à la présence simultanée de ces deux défauts est zéro.

Analyse structurale : Les données caractéristiques des systèmes dopant proton modélisés sont présentées dans les tableaux 4.19 et 4.20. On rappelle que la notation des oxygènes est relative à la position du proton : l'oxygène porteur du proton est toujours l'oxygène O₁, quelque soit la position POS_i du proton. Les oxygènes O₂ et O₃ sont les oxygènes avec lesquels le proton est susceptible de générer une liaison hydrogène. L'oxygène O₂ est systématiquement l'oxygène le plus proche du dopant, tandis O₃ est le plus éloigné. Comme pour les précédents systèmes modélisés, les effets de tailles sont prépondérants dans les distorsions qui sont générées dans ces systèmes. Mais dans BaTiO₃, les dopants sont beaucoup plus gros comparés au titane qu'ils ne l'étaient comparés à l'étain, les distorsions sont bien plus importantes, et les effets de taille liés aux gros cations sont exacerbés. Ainsi, les positions 1 des systèmes dopés Y et La ne sont pas des positions stables à proprement parler, lors de l'optimisation de géométrie, ces configurations évoluent vers la position la plus stable pour des gros dopants : POS₂. Dans le cas du lanthane, il se produit le même effet pour la position 3 du proton. En conséquence, il n'y a pas de données structurales disponibles pour ces positions.

En POS₁, conformément aux distorsions attendues pour un petit dopant, le gallium génère une distance HO₂ plus courte que la distance HO₃ favorisée par les gros dopants. Cependant, on ne peut pas à proprement parler d'une liaison hydrogène favorisée par ce dopant : cette distance est du même ordre de grandeur que la plus courte distance du proton isolé (2,03 Å contre 2,04 Å). Il en va de même pour les autres données caractéristiques, elles sont

du même ordre de grandeur que les données caractéristiques du défaut isolé. L'indium, qui fait déjà partie des gros dopants comparé au titane, génère une liaison hydrogène HO_2 très courte, de 1,62 Å, tandis que la distance HO_3 est très longue, à 2,69 Å. Afin de permettre une si courte liaison hydrogène, d'autres distances et angles caractéristiques varient également considérablement en comparaison de ceux du système où le proton est isolé. En POS_1 , le rapprochement du proton de l'atome d'oxygène O_3 sous l'action de gros dopants a été décrit pour les systèmes BSO, mais ils n'ont jamais atteint une telle ampleur, et n'ont pas généré de liaisons hydrogène si courtes. Les pressions de ces systèmes sont de -0,7 et de 4,1 GPa pour Ga et In respectivement.

L'analyse structurale de la position 2 est la démonstration parfaite de l'effet de taille des dopants. Les distorsions caractéristiques sont rigoureusement, fonction de la taille des dopants. Les distances HO_2 diminuent avec la taille du dopant : grande pour le gallium (petit dopant), elles diminuent fortement en formant une liaison hydrogène pour l'indium, l'yttrium et le lanthane. Les distances passent ainsi de 2,24 Å, à 1,71 Å, 1,65 Å et 1,48 Å. Comme attendu, les distances HO_3 évoluent en sens inverse, passant de 2,08 Å pour le gallium à 2,46, 2,43 et 2,42 Å. C'est la liaison hydrogène la plus courte pour le gallium qui ne permet donc pas la formation de liaison hydrogène pour cette position du proton, et elles sont très élevées pour les autres dopants, en raison de la distance HO_2 très courte. La distance Dop-O_2 est également caractéristique, passant de 2,06 Å à 2,29 Å du gallium au lanthane. Les angles $\text{O}_2\text{Ti}_1\text{O}_1$, $\text{O}_3\text{Ti}_2\text{O}_1$ et $\text{Ti}_1\text{O}_1\text{H}$ varient fortement en accord avec les fortes liaisons hydrogènes qui apparaissent : ils permettent le rapprochement et l'alignement des atomes impliqués dans la liaison hydrogène HO_2 . En revanche, si ces distorsions varient dans le bon sens, elles sont systématiquement proches de celle du défaut isolé pour le gallium, ce dopant modifie peu la structure du matériau. À noter les fortes pressions observées pour ces systèmes, elles sont 4,2 GPa, 5,5 GPa et 9,9 GPa pour In, Y et La respectivement. Pour le gallium elle est négative à -0,5 GPa.

Il est remarquable dans le cas des interactions POS_3 et POS_4 , que l'effet est certes diminué, mais toujours présent. Ainsi, pour POS_3 , les distances H-O_2 diminuent quand la taille des dopants augmente (2,39, 1,95 et 1,90 pour Ga, In et Y respectivement), à l'inverse la distance H-O_3 augmente, passant de 1,96 Å pour Ga à 2,53 Å pour Y. Cette fois, le gallium interagit en générant une liaison hydrogène courte. Comme précédemment, les autres distorsions caractéristiques varient en accord avec la liaison hydrogène dominante. Exception faite du gallium, les mêmes phénomènes sont perceptibles pour la position 4 du proton, les distorsions sont néanmoins plus marquées qu'en POS_3 . En POS_4 , le gallium ne génère pas de distorsions notables, comparées à celles générées par le défaut isolé. La modélisation de BSO par SIESTA, mettait également en avant ces distorsions, qui étaient marquées pour POS_4 , alors qu'elles étaient quasiment inexistantes pour POS_3 . Comme en POS_1 et en POS_2 , les pressions sont fortes dans le cas des gros dopants, atteignant 9,9 GPa dans le cas du lanthane en POS_4 .

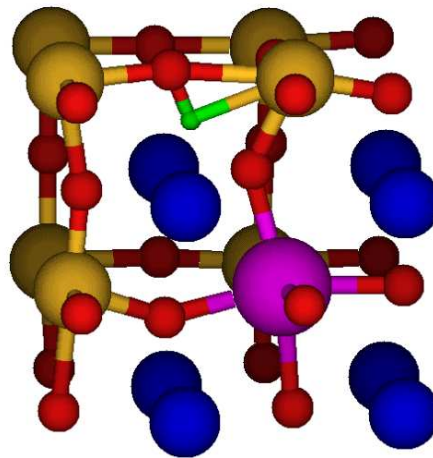
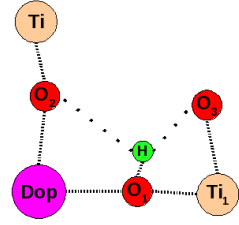
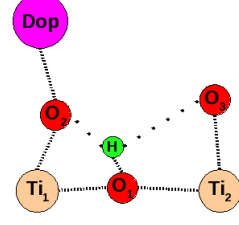
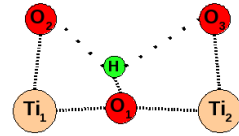
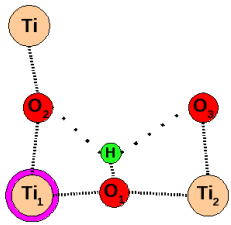
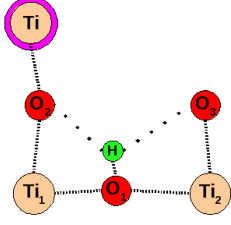
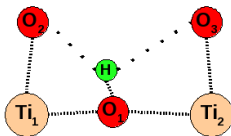


Fig. 4.22 Géométrie optimisée de BTO dopé La et protoné en POS_2 .

Tab. 4.19 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₁ et en POS₂ au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les titanes de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous le titane, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₁					
	H-O ₂	2,03	2,69	/	/
	H-O ₃	2,31	1,62	/	/
	Dop-O ₂	2,06	2,13	/	/
	$\widehat{O_2DopO_1}$	82,8	84,7	/	/
	$\widehat{O_3Ti_1O_1}$	82,3	73,4	/	/
	$\widehat{DopO_1H}$	82,4	115,5	/	/
	Déplacements FE ?	oui	oui	/	/
	Pression (GPa)	-0,7	4,1	/	/
POS ₂					
	H-O ₂	2,24	1,71	1,65	1,48
	H-O ₃	2,08	2,46	2,47	2,42
	Dop-O ₂	2,12	2,17	2,21	2,29
	$\widehat{O_2Ti_1O_1}$	84,6	76,1	74,4	69,2
	$\widehat{O_3Ti_2O_1}$	81,8	85,3	85,3	86,0
	$\widehat{Ti_1O_1H}$	93,8	71,5	68,6	64,0
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	-0,5	4,2	5,5	9,9
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂	2,04			
	H-O ₃	2,31			
	Ti ₁ -O ₂	2,14			
	$\widehat{O_2Ti_1O_1}$	80,2			
	$\widehat{O_3Ti_2O_1}$	83,0			
	$\widehat{Ti_1O_1H}$	85,6			
	Déplacements FE ?	oui			
	Pression (GPa)	0,4			

Tab. 4.20 Distorsions de l'environnement local de l'hydrogène en POS₃ et en POS₄ au voisinage d'un dopant. Les indices des atomes font références aux figures à la gauche des données, ils sont relatifs à la position de l'hydrogène. Ces dernières correspondent à une coupe du matériau dans le plan contenant l'hydroxyle. Les titanes entourés d'un cercle de couleur pourpre indiquent qu'un dopant est localisé sous le titane, dans un plan inférieur (et donc dans le plan supérieur, par périodicité). Les distances sont en Angström et les angles en degrés.

Schémas & numérotation	Dopants	Ga	In	Y	La
POS ₃					
	H-O ₂	2,39	1,95	1,90	/
	H-O ₃	1,96	2,44	2,53	/
	Ti ₁ -O ₂	2,15	2,20	2,25	/
	$\widehat{O_2 Ti_1 O_1}$	82,9	78,5	77,1	/
	$\widehat{O_3 Ti_2 O_1}$	79,2	83,7	84,8	/
	$\widehat{Ti_1 O_1 H}$	103,1	77,8	74,6	/
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	/
	Pression (GPa)	-0,6	4,2	5,4	/
POS ₄					
	H-O ₂	2,17	1,86	1,82	1,74
	H-O ₃	2,17	2,43	2,46	2,48
	Ti ₁ -O ₂	2,12	2,11	2,11	2,12
	$\widehat{O_2 Ti_1 O_1}$	81,4	78,2	77,5	75,9
	$\widehat{O_3 Ti_2 O_1}$	81,6	83,1	83,4	83,8
	$\widehat{Ti_1 O_1 H}$	81,4	77,4	75,8	75,9
	Déplacements FE ?	oui	oui	oui	oui
	Pression (GPa)	-0,6	4,2	5,4	10,4
Proton isolé (MDIso)					
	H-O ₂		2,04		
	H-O ₃		2,31		
	Ti ₁ -O ₂		2,14		
	$\widehat{O_2 Ti_1 O_1}$		80,2		
	$\widehat{O_3 Ti_2 O_1}$		83,0		
	$\widehat{Ti_1 O_1 H}$		2,16		
	Déplacements FE ?		oui		
	Pression (GPa)		0,4		

Tab. 4.21 Énergies d'interactions dopant-proton (en eV) au sein de la supercellule 222 de BaTiO₃. La correction de réalignement de bandes, en accord avec la méthode de Zywietz a été appliquée.

Dopant	POS1	POS2	POS3	POS4
Ga	-0,27	-0,20	-0,18	-0,19
In	-0,20	-0,41	-0,30	-0,20
Y	/	-0,52	-0,34	-0,21
La	/	-0,98	/	-0,30

Analyse des énergies d'interaction : Les énergies d'interaction de ces systèmes sont fournies dans le tableau 4.21. Les positions 1 et 3 du système dopé au lanthane et la position 1 du système dopé yttrium se réorganisant en la position 2, leurs énergies ont été omises. Comme pour les lacunes, les énergies d'interaction dopant-proton sont également toutes négatives, ce qui confirme la nature stabilisatrice des interactions dopant-proton. Il est assez surprenant, qu'en dépit des très courtes liaisons hydrogène observées précédemment les systèmes ne se stabilisent pas davantage.

Le profil énergétique du gallium est plat, avec la position 1 sensiblement plus stabilisée que les autres positions. Ceci est probablement une conséquence de l'interaction électrostatique, étant donné que les distorsions ne sont pas très marquées par ailleurs. En revanche, dès l'indium, l'effet de taille se manifeste : les positions 2 deviennent plus stables que les autres positions. C'est une nouvelle fois assez surprenant dans le cas de l'indium, puisque La position 1 présente des distorsions et une liaison hydrogène plus marquées que les autres positions. De plus, l'interaction électrostatique est plus importante en POS1 qu'en POS2. Néanmoins, les liaisons hydrogène qui se forment dans la position 2 produisent des énergies d'interactions très basses. D'ailleurs, elles sont d'autant plus stables que le rayon de Shannon du dopant augmente, passant de -0,41 eV (In) à -0,52 eV (Y) et à -0,98 eV (La).

En POS3 et en POS4, les énergies d'interactions sont du même ordre de grandeur pour tous les dopants, bien qu'elles augmentent sensiblement avec la taille du dopant. Cela correspond aux distorsions qui sont encore observées pour ces positions, en dépit de leur éloignement. Ces dernières augmentent également avec la taille du dopant.

4.3.3 Énergie d'hydratation du matériau

L'énergie d'hydratation est déterminée en accord avec les méthodes développées précédemment. L'énergie d'hydratation dans le cas du modèle de défauts isolés (MDIso) est déterminée ainsi :

$$\Delta E_h^{MDIso} = 2E_{tot}(host + H; +1) - E_{tot}(host; 0) - E_{tot}(host + V_O; +2) - E_{tot}(H_2O)$$

Les énergies d'hydratation dans le cas du modèle de défauts interagissants (MDInt) s'expriment ainsi :

$$\Delta E_h^{MDInt} = \Delta E_h^{MDIso} + 2E_{int}(M'_B, H^\bullet) - E_{int}(M'_B, V_O^{\bullet\bullet})$$

Les énergies d'hydratation déterminées à partir des énergies des systèmes précédemment abordés sont présentées dans le tableau 4.22. Certaines données concernant les énergies d'interactions en position 1 étant manquantes, les énergies d'hydratation déterminées en considérant ces positions sont absentes. Cela concerne les énergies d'hydratation POS1 → POS1 de

Tab. 4.22 Énergies d'hydratation de BaTiO_3 dopé accepteur ($\text{eV}/\text{H}_2\text{O}$). La colonne (1) correspond aux énergies d'hydratation déterminées en considérant les interactions des dopants avec la lacune et le proton en POS_1 , comme il est d'usage de le faire. La colonne (2) correspond aux énergies d'hydratation correspondant aux positions les plus stables de la lacune et du proton. La colonne (∞) correspond à l'énergie d'hydratation intrinsèque de BaTiO_3 (défauts isolés). Pour comparaison, la dernière colonne correspond aux données expérimentales (ΔH^0) existantes, les concentrations de dopants sont indiqués entre parenthèses.

Dopant	(1)	(2)	(∞)
Ga	-0,82	-0,82	-0,99
In	-0,60	-1,02	-0,99
Y	/	-1,08	-0,99
La	/	-0,76	-0,99

l'yttrium et du lanthane. L'énergie d'hydratation dans le cadre du modèle de défauts isolés (∞) est de -0,99 eV. C'est une valeur qui est plus élevée que celle observée pour les systèmes BSO.

Que l'on considère les énergies d'interaction $\text{POS}_1 \rightarrow \text{POS}_1$ ou les énergies d'interaction les plus stables ($\text{POS}_m \rightarrow \text{POS}_m$) ne fait pas de différence sur les énergies d'hydratation calculées dans le cas du gallium. C'est un petit dopant qui a stabilisé davantage les positions 1 des défauts. En revanche, les énergies d'hydratation changent pour l'indium, et ce sont les seules disponibles pour l'yttrium et le lanthane : il faut considérer les énergies $\text{POS}_m \rightarrow \text{POS}_m$ pour ces dopants. En effet, elles reflèteront les configurations les plus probables. Dans le cas de l'indium cela conduit à une net abaissement de l'énergie d'hydratation (-0,60 eV contre -1,02 eV).

Comparées à l'énergie d'hydratation dans le cas du modèle de défauts isolés, les dopants Ga et La dégradent les propriétés intrinsèques. Ces dégradations sont dues, dans le cas du gallium, à une faible énergie d'interaction dopant-proton : les distorsions ne permettent pas l'apparition de liaisons hydrogène stabilisantes. Dans le cas du lanthane, cette dégradation est due à la trop grande stabilité des interactions entre le dopant et la lacune. Ainsi, le gallium (trop petit) ne générerait pas assez de distorsions (avec le proton), tandis que le lanthane (trop gros) en générerait de trop fortes (avec la lacune). En revanche, l'indium et l'yttrium améliorent ces propriétés : l'énergies d'hydratation MDIso passe de -0,99 eV à -1,02 eV avec l'indium et à -1,08 eV avec l'yttrium. Ceci est permis par des interactions dopant-proton plus stabilisantes que les énergies d'interaction dopant-lacune. Si on se réfère aux distorsions générées par ces dopants, on constatera que, d'une part elles sont modérées dans les cas lacunaires, alors qu'elles permettent des liaisons hydrogène fortes dans le cas des systèmes protonés. De part leur taille respective, moyenne (comparé à Ga et à La), ces dopants réorganisent peu le système lacunaire, tandis que le système hydraté est fortement réorganisé.

À notre connaissance, il n'existe pas d'énergies d'hydratation disponibles concernant le matériau BaTiO_3 dopé accepteur. L'affinité de la surface du matériau pur avec les molécules H_2O a néanmoins été étudiée par Geneste *et al.* [32]. Avec un système hôte paraélectrique ou ferroélectrique, l'affinité des molécules d'eau sur les terminaisons BaO et TiO_2 de $\text{BTO}(001)$ a été étudiée. Suivant les dispositions de la molécule d'eau, divers phénomènes ont été observés : physisorption, chimisorption et dissociation des molécules d'eau. En GGA, ces dernières sont comprises entre -0,73 et -0,91 eV suivant les surfaces considérées et les états du matériau hôte. Il n'est pas possible de faire des comparaisons approfondies entre nos

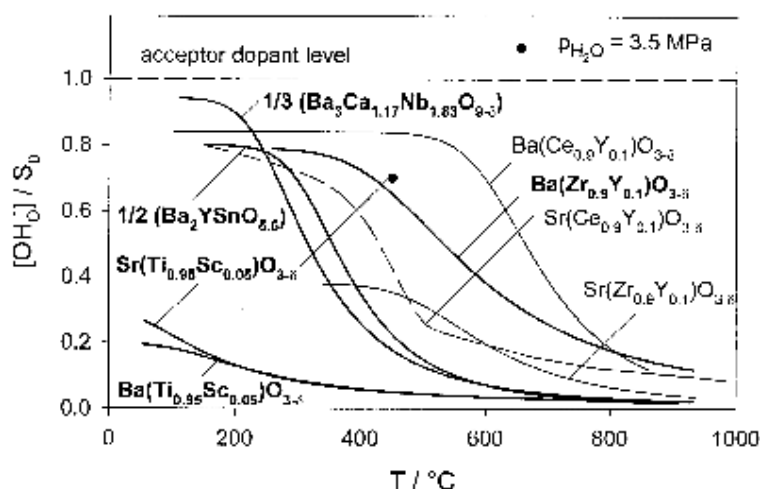


Fig. 4.23 Isobares d'hydratation, normalisés par rapport à la concentration de dopants [57].

énergies d'hydratation et ces énergies de dissociation des molécules d'eau. Néanmoins, on peut remarquer que l'énergie d'hydratation que nous obtenons dans le cadre du modèle de défauts isolés surestime sensiblement les valeurs qu'ils ont obtenues. L'explication vient peut-être du fait que notre molécule d'eau est dissociée dans un environnement 3D : elle interagit avec beaucoup plus d'atomes. Il pourrait également s'agir d'un effet lié aux charges appliquées aux supercellules : la charge +2 de l'état lacunaire déstabilisant le système initial davantage que la charge +1 ne déstabilise le système protoné qui constitue l'état final. La différence entre les deux états produisant une énergie d'hydratation plus élevée.

Une des raisons pour lesquelles ce matériau semble être peu étudié d'un point de vue conducteur protonique, est sa forte propension à la réduction : le titane +III s'obtient facilement, le matériau devenant alors conducteur électronique. Néanmoins, il pourrait être étudié en tant que matériau pour électrode. Certaines mesures ont permis d'obtenir des énergies d'hydratation dans la famille des titanates. Ainsi, l'enthalpie d'hydratation de SrTiO_3 , dopé scandium à 5% sur le site B a été déterminée à $-21,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($-0,22 \text{ eV/H}_2\text{O}$) [58], une faible valeur comparée à celle des matériaux traditionnels. Sur la figure 4.23, le pourcentage de protons incorporé dans différents matériaux est représenté en fonction de la température. Le matériau BaTiO_3 , également dopé scandium 5% est représenté. On remarque que la saturation est plus faible qu'avec SrTiO_3 , ce qui laisse envisager une enthalpie d'hydratation plus faible pour BTO. Une autre raison pour laquelle ce matériau serait peu employé serait donc sa faible capacité à s'hydrater. Ceci est contradictoire avec les résultats que nous avons obtenu : l'énergie d'hydratation intrinsèque est de $-0,99 \text{ eV}$, une valeur supérieure à celle déterminée pour BaSnO_3 qui est pourtant connu pour s'hydrater. Une explication résiderait peut-être dans les énergies d'adsorption de surface, qui ont été calculées à des valeurs élevées pour SrTiO_3 pur ($-0,87 \text{ eV}$ [27]) et pour BaTiO_3 pur ($-0,91 \text{ eV}$ [32]). Les énergies d'hydratation n'étant que sensiblement plus stables, il s'en suivrait une sorte de blocage cinétique limitant l'incorporation en profondeur des protons.

4.3.4 Conclusion

La plupart des défauts générant les distorsions ferroélectriques de la phase basse température $R3m$, l'étude des propriétés d'hydratation de ce matériau a été réalisée dans cette phase. L'énergie d'hydratation intrinsèque de cette phase est élevée, nous l'avons évalué à

-0,99 eV, soit deux dixièmes de plus que l'énergie d'hydratation déterminée pour BSO, par ABINIT et par SIESTA. BaTiO_3 étant davantage ionique que BaSnO_3 , nous attribuons cette augmentation de l'énergie d'hydratation à cette différence entre les deux composés. Cependant, ces fortes énergies d'hydratation calculées posent problème, dans la mesure où elles ne correspondent pas avec les quelques données expérimentales existantes : elles semblent être mesurées bien plus basses. Prenant en compte les fortes énergies d'adsorption, de dissociation de surface, nous expliquons cette différence entre données théoriques et expérimentales à la faible différence d'énergie entre l'état adsorbé de surface et l'état dissocié en profondeur. Une sorte de blocage cinétique expliquerait ensuite pourquoi les matériaux ne s'hydratent pas. Néanmoins, de nouvelles données expérimentales sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse. De même, il serait intéressant de déterminer les énergies d'adsorption de surface d'autres matériaux, tel que BaSnO_3 par exemple, dans le but de mettre en évidence des comportements similaires ou pas.

L'incorporation de dopants sur le site B du matériau montre une fois encore que l'effet de taille des dopants joue un rôle prépondérant dans les énergies d'interactions dopant-défauts à la base des énergies d'hydratation dans le modèle de défauts interagissant. Ces énergies d'interactions sont intimement liées aux distorsions générées par les dopants en présence des défauts. Dans BTO, tous les dopants étudiés, excepté le gallium sont des gros dopants comparés au titane. In et Y génèrent des distorsions faibles dans les systèmes dopant-lacune, ce qui fournit une énergie d'interaction modérée. En revanche, ils génèrent des distorsions beaucoup plus importantes dans les systèmes protonés et les énergies d'interaction correspondantes sont plus élevées. Le système initial étant moins stabilisé que le système final, les énergies d'hydratation s'en trouvent améliorées comparées à celle du modèle de défauts isolés. En revanche, le lanthane génère des distorsions très importantes dans le système lacunaire, ce qui stabilise beaucoup la phase initiale comparée à la phase finale (qui subit également de fortes distorsions) : l'énergie d'hydratation s'en trouve abaissée comparée à celle du MDIso. Le gallium, pour sa part possède un rayon de Shannon équivalent à celui du titane, il génère peu de distorsions, à la fois dans la phase lacunaire et dans la phase hydratée, en conséquence l'énergie d'hydratation s'en trouve sensiblement diminuée (comparé au MDIso).

Au cours de ces simulations, nous avons remarqué que les positions 1, à la fois pour l'yttrium et pour le lanthane, et la position 3 du lanthane se réarrangeaient en la position 2. C'est un résultat remarquable qui démontre par l'extrême la stabilisation de la position 2 par rapport aux autres positions. Au regard de ces résultats, les meilleurs dopants pour obtenir de bonnes énergies d'hydratation seraient, dans l'ordre : Y, In, Ga et La, sous réserve que l'on puisse les insérer sur le site B, ce qui peut être difficile dans le cas du lanthane.

Conclusion Générale

o. Résumé des travaux effectués Le matériau BaSnO_3 a été considéré il y a quelques années par Kreuer *et al.* comme un possible bon matériau conducteur protonique. Ces matériaux sont obtenus après un dopage préalable, qui crée des lacunes d'oxygène sur le réseau d'oxygène, le matériau lacunaire étant censé s'hydrater pour créer les défauts protoniques à même de générer de la conduction protonique. Un bon conducteur protonique devant présenter de bonnes enthalpies d'hydratation, qui sont la garantie d'un nombre de porteurs de charge suffisant ; et des énergies d'activation basses, qui assurent une mobilité importante de ces porteurs au sein du matériau. Les dopants ont un rôle crucial dans l'amélioration ou la dégradation de ces propriétés, mais les études expérimentales rendent difficilement compte des mécanismes élémentaires à l'origine de l'effet des dopants, et peu d'études théoriques se sont attachées à comprendre en détail ces effets. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude *ab initio* du matériau BaSnO_3 pour divers dopants. Au cours de cette étude, les énergies d'interaction dopant-lacune et dopant-proton ont été étudiées en détail et ces énergies, qui traduisent l'affinité du dopant pour ces défauts, ont été corrélées à une analyse structurale poussée. Ces énergies d'interaction sont à la base des énergies d'hydratation qui ont été calculées par la suite, permettant ainsi de corréler l'analyse structurale aux propriétés attendues du matériau. Les simulations ont été réalisées par le biais de deux logiciels ABINIT et SIESTA à diverses concentrations de dopants (12,5% avec un dopant dans une supercellule 222 et 3,7% en plaçant un dopant dans une supercellule 333). Les résultats sont les suivants :

1. Structure des matériaux purs : L'étude de BaSnO_3 pur par le logiciel ABINIT a mis en évidence que le matériau était cubique ($Pm\bar{3}m$) à basse température, des études expérimentales réalisées à 10 K en sont arrivées à la même conclusion. Une instabilité ferroélectrique à 240 GPa a aussi été prédite et attribuée au changement de la nature du mode de vibration incriminé. Cette instabilité, si elle n'était pas doublée par une autre (antiferrodistorsion notamment) devrait conduire à l'annulation de la charge effective du mode et être perceptible via la mesure de la constante diélectrique statique. Elle pourrait aussi s'observer par des mesures de diffusion Raman. Cependant, lors de l'étude par le logiciel SIESTA, la structure cubique n'était plus la structure de plus basse énergie à $T = 0$ K. L'introduction d'électrons de semicœur 4d dans les pseudopotentiels de l'étain ont conduit à la stabilisation d'une phase antiferrodistordue, notée $a^+b^-b^-$ en notation de Glazer, de groupe d'espace $Pmn\bar{2}$. Ce résultat a été confirmé par ABINIT. Une récente étude, analysant les antiferrodistorsions dans le matériau BaZrO_3 impliquait également l'introduction d'électrons de semicœur dans la modification des phases basse température. Une étude plus approfondie permettra de déterminer laquelle des deux structures est la plus stable à basse température. En dépit de l'apparition d'antiferrodistorsions, la structure a tout de même été étudiée. L'étude du matériau BaTiO_3 a été réalisée dans la structure ferroélectrique basse température du matériau ($R3m$), qui se générerait spontanément en présence des défauts.

2. Énergies d'interaction, énergies d'hydratation à 12,5% de dopants : À une concentration de 12,5% de dopants, les énergies d'interactions dopant-défauts déterminées par ABINIT et SIESTA, en dépit du traitement différent des électrons 4d de l'étain, se sont avérées être du même ordre de grandeur. Mieux encore, les profils énergétiques sont très homogènes entre les deux logiciels. Dans le cas de ABINIT, les énergies d'hydratation déterminées en prenant en compte les interactions avec les dopants se sont avérées être proches des enthalpies d'hydratation expérimentales. Mais avec SIESTA, les systèmes lacunaires sont restés dans la phase cubique, tandis que les systèmes hydratés ont généré une phase antiferrodistordue, du à notre choix de traiter explicitement les électrons 4d. Il semble que des interactions particulières entre les défauts (dopants et protons) et l'AFD stabilisent davantage les phases protonées. D'une certaine manière, cela implique que les systèmes finaux sont trop stables comparés aux systèmes initiaux, ce qui a pour conséquence de générer des énergies d'hydratation trop élevées. Deux résultats découlent de ces calculs, d'une part il semble qu'il y ait une interaction entre défauts (dopants inclus) et antiferrodistorsions à même de modifier les énergies d'hydratation. D'autre part, cela implique qu'une précaution particulière doit être prise lors de l'étude des systèmes : faire en sorte de travailler dans les mêmes phases tant dans le système initial que dans le système final. Toujours à 12,5% de dopants, mais dans le matériau BaTiO_3 , de fortes énergies d'hydratation ont été déterminées, même si ces énergies restent de l'ordre des énergies d'adsorption des molécules d'eau sur le matériau pur. Davantage de données expérimentales sont nécessaires pour aller plus loin dans l'analyse des résultats.

3. Analyse structurale à 12,5% de dopants : Des distorsions structurales analogues ont été mises en évidence entre les deux modélisations. **Tout d'abord, les dopants de petite taille (Ga) ou de taille intermédiaire (In) ne génèrent pas beaucoup de distorsions sur le réseau d'oxygène, pour ces dopants la position 1 des défauts est systématiquement la plus stable, en raison de la prédominance des interactions électrostatiques dans la stabilisation énergétique. En revanche, pour les plus gros dopants (Y, Gd, Sm et La), les distorsions structurales stabilisent les défauts en d'autres positions que la position 1. Dans le cas du proton, un effet de taille conduisant à la formation de liaisons hydrogènes fortes stabilise le proton dans la position 2, en dépit des considérations électrostatiques.** Ceci indique que la distorsion du réseau devient prépondérante pour la stabilisation du proton. Cette liaison et la distorsion du réseau d'oxygène qui l'accompagne génèrent parfois de très fortes énergies d'interaction, ce qui a une incidence importante sur les énergies d'hydratation. Cet effet a aussi été mis en évidence sur le matériau BaTiO_3 , au point que les positions 1 et 3 du proton se réorganisaient en la position 2 au cours des optimisations de géométrie. Cette stabilisation particulière de la position a été discutée et nous avons émis l'hypothèse que cela pouvait également être un effet de la concentration de dopants, d'où l'intérêt de l'étude à basse concentration de dopants. Celle-ci a permis de mettre à la fois en évidence un effet de taille et un effet de concentration de dopants.

4. Dynamique du proton à 12,5% de dopants : Le proton peut se déplacer, soit en tournant autour d'un oxygène, soit en sautant d'un oxygène à un autre. Nous avons essentiellement déterminé des énergies d'activation de saut. Les dopants qui présentaient un profil d'énergie d'interaction dopant-proton plat sont probablement les meilleurs dopants pour générer une énergie d'activation faible, garante d'une bonne mobilité protonique. En effet, toute stabilisation importante d'une position par rapport à une autre sera à compenser par un apport énergétique pour permettre le départ de cette position. Ainsi, les distorsions structurales générées par les gros dopants, qui stabilisent fortement la position 2 en générant

une liaison hydrogène forte et en déformant le réseau d'oxygène, forment une sorte de piège duquel le proton ne peut sortir qu'à un coût énergétique important, ce qui réduit d'autant la mobilité. Si les gros dopants peuvent éventuellement fournir de bonnes énergies d'hydratation en raison de la stabilisation particulière d'une position, il est en revanche peu probable qu'ils assurent une bonne mobilité des protons à cause de cet effet piège. Néanmoins, cette observation n'est valable que pour cette concentration de dopant particulière, une concentration dopant plus élevée pourrait être de nature à améliorer les propriétés d'hydratation du matériau tout en assurant l'existence de chemin de diffusion de basse énergie au proton. Les dopants de taille intermédiaire, tels que In et Y, déforment peu le réseau : ils présentent des profils d'énergies d'interaction dopant-proton plutôt plats. Ceci est à l'origine d'énergies d'activation peu élevées et du même ordre de grandeur quelque soit la position du proton. Ces dopants permettent, quelque soit leur concentration, une bonne mobilité du proton.

5. Énergies d'interaction, énergies d'hydratation, analyse structurale à 3,7% de dopants : L'étude à basse concentration de dopants (3,7 %) a clairement mis en évidence un fort abaissement des énergies d'interactions dopants-défauts. Cependant, cette diminution est plutôt équivalente sur les interactions dopant-lacune et dopant proton, elle ne s'accompagne donc pas d'une diminution de l'énergie d'hydratation, un résultat contraire à ce qui est observé expérimentalement. Une des raisons qui expliquerait le désaccord entre données théoriques et données expérimentales est le fait que l'on compare des énergies d'hydratation à des enthalpies d'hydratation. Il pourrait être crucial de considérer les enthalpies d'hydratation plutôt que les énergies d'hydratation, les variations de volume étant dépendante des défauts présents, et de leur concentration dans le matériau étudié. C'est peut-être le moyen d'introduire la dépendance de l'enthalpie d'hydratation à la concentration de dopant. Cependant, de tels calculs impliquent de relaxer les paramètres de maille également, il s'agit souvent de calculs plus longs qui nécessitent donc des moyens de calculs importants. Mais l'étude à basse concentration de dopant a aussi clairement validé, d'une part **la prédominance de l'interaction électrostatique dans la stabilisation des positions 1 des défauts pour les petits dopants ou les dopants de taille intermédiaire. D'autre part, elle a aussi permis de valider la prédominance de l'effet de taille des dopants qui stabilise davantage le proton en position 2 chez les gros dopants. Enfin, un dernier résultat important, est l'existence d'énergies d'interaction non-nulles, bien qu'elles soient considérablement amoindries, même dans les positions les plus éloignées des défauts. Ce dernier résultat plaide pour une interaction assez longue distance entre dopant et défaut. Un recouvrement des interactions dopant-défauts est donc à envisager à une concentration de dopants de 12,5% de dopants. Ces résultats valident les hypothèses que nous avons émises lors des premiers calculs réalisés avec le logiciel ABINIT.**

Annexes

A Étude de BaSnO₃ sous pression

A.1 Précautions relatives aux rayons de coupure

Lors de travaux effectués à haute pression, il convient d'accorder une précaution supplémentaire : les distances inter atomiques ne doivent pas devenir inférieures aux rayons de coupure des pseudopotentiels. Dans la pratique, il arrive que cette précaution ne soit pas respectée, mais cela n'a généralement pas une incidence drastique sur les résultats. Le tableau 23 présente les rayons de coupure des éléments étudiés de BaSnO₃ qui a été étudié sous pression. À la pression la plus élevée, les distances Ba-O, Mg-O, Si-O et Sn-O sont respectivement de 4,42, 3,89, 2,75 et de 3,12 bohr, elles sont plus grandes que les distances minimales requises rc_{max} dans le tableau.

Tab. 23 Rayon de coupure (rc) des pseudopotentiels utilisés (en ua). rc_{max} est la somme du rc le plus grand de l'élément additionné du rc de l'oxygène. Les distances interatomiques ne doivent pas être plus courtes que cette somme.

Élément	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	rc_{max}
Ba	1,75	2,00	2,50	3,65
Mg	2,10	2,50	2,50	3,65
Si	1,40	1,40	1,50	2,65
Sn	1,95	1,95	1,40	3,10
O	1,15	1,15	1,15	/

A.2 Variation des énergies totales au point R

Nous avons jusqu'à présent considéré uniquement les instabilités au point Γ sous pressions hydrostatiques élevées, ces instabilités correspondent à des instabilités ferroélectriques. Mais il est aussi très probable que des instabilités apparaissent au point R ou M. De telles instabilités sont appelées instabilités antiferrodistorsives, elles correspondent à des rotations en antiphase ou en phases (respectivement) des octaèdres d'oxygène. En effet, l'apparition d'un angle différent de 180° dans les liaisons B-o-B est de nature à diminuer la pression le long de ces chaînes d'atomes, ce qui est un moyen pour la structure de se stabiliser sous pression. C'est ainsi que le présente Kornev *et al.* dans l'étude sous pression du matériau PbTiO₃. Ces antiferrodistorsions se présentent comme des combinaisons de tilts des octaèdres d'oxygène, il en existe 23 qui ont été répertoriés par Glazer [37]. Dans le cas présent, nous avons déterminé quels étaient les déplacements correspondants au mode de vibration de plus basse

énergie au point R. Il s'agit d'une rotation en antiphase des octaèdres d'oxygène, ce qui signifie que dans une direction donnée, d'un plan d'octaèdres à l'autre, la rotation ne se fait plus dans le même sens (voir figure 24. Dans une direction donnée, une telle rotation serait notée $a^0a^0c^-$ en notation de Glazer, ce qui confère à la structure un groupe d'espace $I4/mcm$.

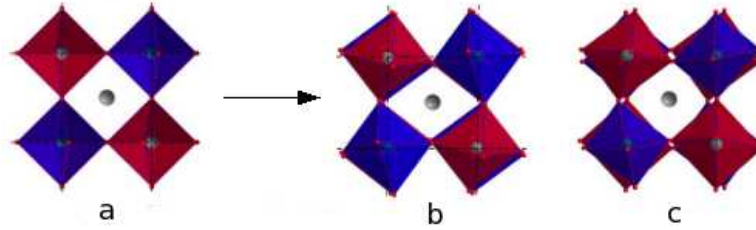


Fig. 24 Exemple de structures présentant des tilts d'octaèdre d'oxygène dans une direction. a) représente la structure cubique idéale, non tiltée; b) une structure tiltée en phase (les octaèdres s'éclipsent); c) une structure tiltée en antiphase (les octaèdres sont décalés d'un plan à l'autre).

Nous avons donc appliqué cette rotation à la structure par ailleurs gelée de BaSnO_3 et nous avons fait varier le paramètre de maille pour faire varier la pression sur la supercellule, les résultats sont présentés figure 25. Une première remarque vient du fait que nous ne nous sommes intéressés qu'à un mode en particulier au point R, à chaque mode correspond une direction de tilts d'octaèdre donnée. *A priori*, rien n'empêche donc l'existence d'une combinaison plus subtile de tilts d'octaèdres. Néanmoins, cette approche nous permet d'évaluer la stabilisation potentielle de tilts d'oxygène dans une structure BaSnO_3 .

À pression nulle, nous constatons que la structure la plus stable reste la structure non-tiltée, en accord avec les précédents calculs. Néanmoins, on remarque également que l'évolution de l'énergie en fonction du tilt de l'octaèdre est très faible, la différence d'énergie entre la structure stable et la structure tiltée ne varie que de quelques millièmes d'électrons volts pour des tilts allant de 0 à 3 degrés. L'augmentation de la pression (55 GPa sur le graphique) conduit dans un premier temps à une augmentation de l'énergie des structures tiltées : elles deviennent moins stables. Puis, l'augmentation de la pression conduit progressivement les structures tiltées vers des énergies stabilisantes, comme le montre la courbe à la pression de 175 GPa. Par simple curiosité, une simulation a été réalisée à pression négative (-15 GPa). Elle indique qu'il serait également possible d'obtenir une phase tiltée en mettant le matériau en tension. À -15 GPa seulement, on obtient d'ailleurs des phases tiltées bien plus stabilisées qu'à 175 GPa, il semblerait donc plus facile d'un point de vue énergétique d'obtenir ces phases par des moyens de tensions que par des moyens de compression. À noter également les fortes anharmonicités de ces variations qui opèrent suivant le paramètre d'ordre qu'est l'angle du tilt d'oxygène. Ceci rappelle les théories de Landau avec les transitions de phase d'ordre 2 à chaque pression considérée, exception faite des calculs réalisés à -15 GPa et 175 GPa dont on ne voit encore que la partie stabilisante de la courbe.

Ces résultats indiquent qu'à haute pression, des phases antiferrodistorsives sont attendues, à des pressions probablement inférieures à 175 GPa. C'est à dire à des pressions inférieures à l'apparition de phases ferroélectriques que l'on a déterminé dans un premier temps. Par conséquent, les phases attendues à haute pression pourraient être antiferrodistorsives ou un mélange d'antiferrodistorsions et de ferroélectricité. Néanmoins, il est courant de considérer qu'il y a une compétition entre les phases ferroélectriques et les phases antiferrodistorsives [104]. Ainsi, MgSiO_3 cubique présente une instabilité ferroélectrique à pression et température ambiante, mais la phase la plus stable dans ces conditions est une phase antiferrodistorsive. Il a néanmoins été montré que la coexistence simultanée de ces deux distorsions

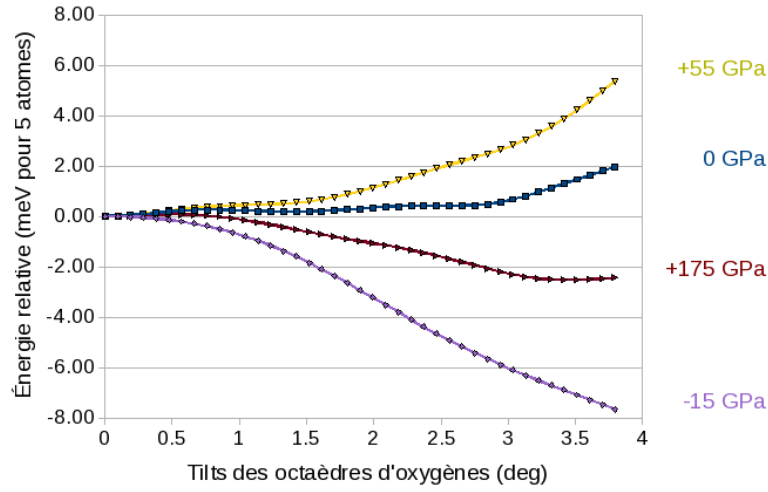


Fig. 25 Variation de la différence d'enthalpie entre la structure cubique $Pm\bar{3}m$ et les structures $P4mm$, $Amm2$ et $R3m$ de BaSnO_3 en fonction de la pression. $Amm2$ s'optimise systématiquement en $P4mm$. (calculs GGA).

pouvait se produire dans des domaines restreints de pression [56]. Des approfondissements sont nécessaires pour plus d'informations à ce sujet.

La mise en évidence dans le cas présent de l'apparition d'une phase antiferrodistorsive en plaçant le matériau sous tension indique que cela pourrait être un autre moyen d'exacerber les propriétés du matériau. En l'occurrence, il s'agit d'antiferrodistorsions, mais il pourrait en aller de même avec la ferroélectricité par exemple. La rapidité en pression (-15 GPa seulement), et l'intensité de la stabilisation de ces tilts d'octaèdre en plaçant le matériau en tension pose la question du paramètre de maille à utiliser lors de simulations. En effet, une surestimation du paramètre de maille pourrait générer assez rapidement des antiferrodistorsions. Comme pour certaines propriétés, ferroélectriques notamment, il pourrait être requis d'utiliser les paramètres de mailles expérimentaux plutôt que les paramètres de maille optimisés.

B Des antiferrodistorsions dans BaSnO₃

La controverse concernant la structure basse température de BaZrO₃ [9], ainsi que les différentes phases basse température obtenues pour BSO avec SIESTA et ABINIT nous ont amené à étudier plus en détail le matériau BSO. Les simulations qui suivent ont été réalisées par l'intermédiaire du code ABINIT. Tout d'abord, les pseudopotentiels GGA et LDA de l'étain ont été générés avec ou sans les électrons de semicœur 4d. Ensuite, la structure cubique de BSO a été optimisé à partir de ces nouveaux potentiels. Les paramètres de mailles optimisés sont présentés dans le tableau 24. Comme attendu, les paramètres de maille calculés en LDA sous-estiment les valeurs expérimentales, tandis que les paramètres de maille calculés en GGA les surestiment. Le fait d'incorporer les électrons 4d dans les potentiels des étains augmentent les paramètres de maille calculés, tant en LDA (3,98 → 4,10 Å) qu'en GGA (4,16 → 4,20 Å).

Tab. 24 Paramètre de maille optimisé avec les fonctionnelles LDA et GGA (-4d indique les modélisations réalisées avec les électrons 4d de semicœur).

Conditions	LDA	LDA-4d	Exp	GGA	GGA-4d
Acell (Å)	3,98	4,10	4,12	4,16	4,20
Écart (%)	-3,30	-0,40	0,00	1,00	2,00

Ces paramètres de mailles déterminées, nous avons étudié la structure gelée de BaSnO₃ antiferrodistordue dans une direction ($a^- a^0 a^0$). Les énergies des structures ont alors été déterminées pour des angles de rotation compris entre 0 et 12°. Les systèmes modélisés avec des pseudopotentiels sans les électrons de semicœur 4d n'ont pas stabilisé les antiferrodistorsions, à l'exception de la fonctionnelle GGA au paramètre de maille de 4,20 Å. Ce paramètre est supérieur à celui optimisé pour cette fonctionnelle et pour ces pseudopotentiels (4,16 Å), de fait, ce résultat est en accord avec la stabilisation des antiferrodistorsions observées quand le système est en tension, comme le montre la partie en annexe sur l'étude des distorsions au point R (Variation des énergies totales au point R). Pour cette modélisation, la stabilisation maximale (faible : -0,28 meV par maille élémentaire) est obtenue pour un angle de tilt de 2,96°.

Les autres modélisations, avec les électrons de semicœur 4d de l'étain ont toutes stabilisé les antiferrodistorsions en GGA et en LDA. Le tableau 25 fourni les angles de tilt et les énergies pour lesquelles la stabilisation est maximale. Dans un premier temps, la mise en pression de la maille en GGA-4d semble diminuer la stabilité des antiferrodistorsions, mais au paramètre de maille 3,98 Å, celles-ci redeviennent très stabilisées. Au paramètre de maille optimisé (4,20 Å) les antiferrodistorsions sont maximales, l'angle de tilt est plus grand, à 5,3° contre 4,7° par ailleurs et l'énergie de stabilisation atteint -6,94 meV par maille élémentaire. En LDA-4d, plus le système est en tension, plus les antiferrodistorsions sont stabilisées. L'angle de tilt atteint ainsi 4,7° pour une stabilisation de -5,5 meV.

Les schémas figure 26 présentent le profil énergétique des systèmes en fonction des fonctionnelles, de la présence ou de l'absence d'électrons de semicœur, des paramètres de mailles utilisés et des angles de tilt. On remarque que le domaine de stabilité des antiferrodistorsions est assez restreint, au delà de la stabilisation maximale des AFD, les systèmes se déstabilisent rapidement et fortement. Les systèmes sans antiferrodistorsions se déstabilisent également de manière importante avec l'angle de tilt. La GGA stabilise plus les énergies que ne le fait la LDA, cela implique est antiferrodistorsions plus stables et des déstabilisations moins

Tab. 25 Angle de tilt (degrés) le plus stable et énergie (meV) de stabilisation associée des systèmes présentant des AFD, en fonction des paramètres de maille optimisés.

Acell (Å)	3,98	4,10	4,12	4,16	4,20
GGA-4d, angles :	4,7	4,7	4,7	4,7	5,3
GGA-4d, énergies :	-5,5	-4,7	-4,8	-5,5	-6,9
LDA-4d, angles :	4,1	4,1	4,1	4,7	4,7
LDA-4d, énergies :	-2,2	-2,6	-2,9	-3,9	-5,5

marquées.

Ces résultats indiquent que, comme pour BaZrO_3 , les pseudopotentiels utilisés peuvent modifier considérablement le résultat final. La géométrie basse température peut s'en trouver complètement modifiée, comme on le constate dans le cas présent, et comme Bilić et Gale [9] pour le matériau BaZrO_3 . En terme d'énergie, la modification est somme toute raisonnable, mais elle s'accroitra à mesure que la taille de la maille augmentera, c'est une donnée dont il faut tenir compte. Afin de remédier à ce problème, les auteurs préconisaient de réaliser un calcul tous électrons, sensé trancher entre les bons et les mauvais pseudopotentiels, mais ABINIT et SIESTA ne permettent pas ce genre de calculs. Une autre solution consisterait à générer des pseudopotentiels de type PAW (Projected Augmented Wave) qui permettraient de s'affranchir des effets de l'approximation de la pseudisations des orbitales de semicœur suspectées d'être à l'origine des divergences de résultats entre pseudopotentiels. Mais pour BSO, la question demeure.

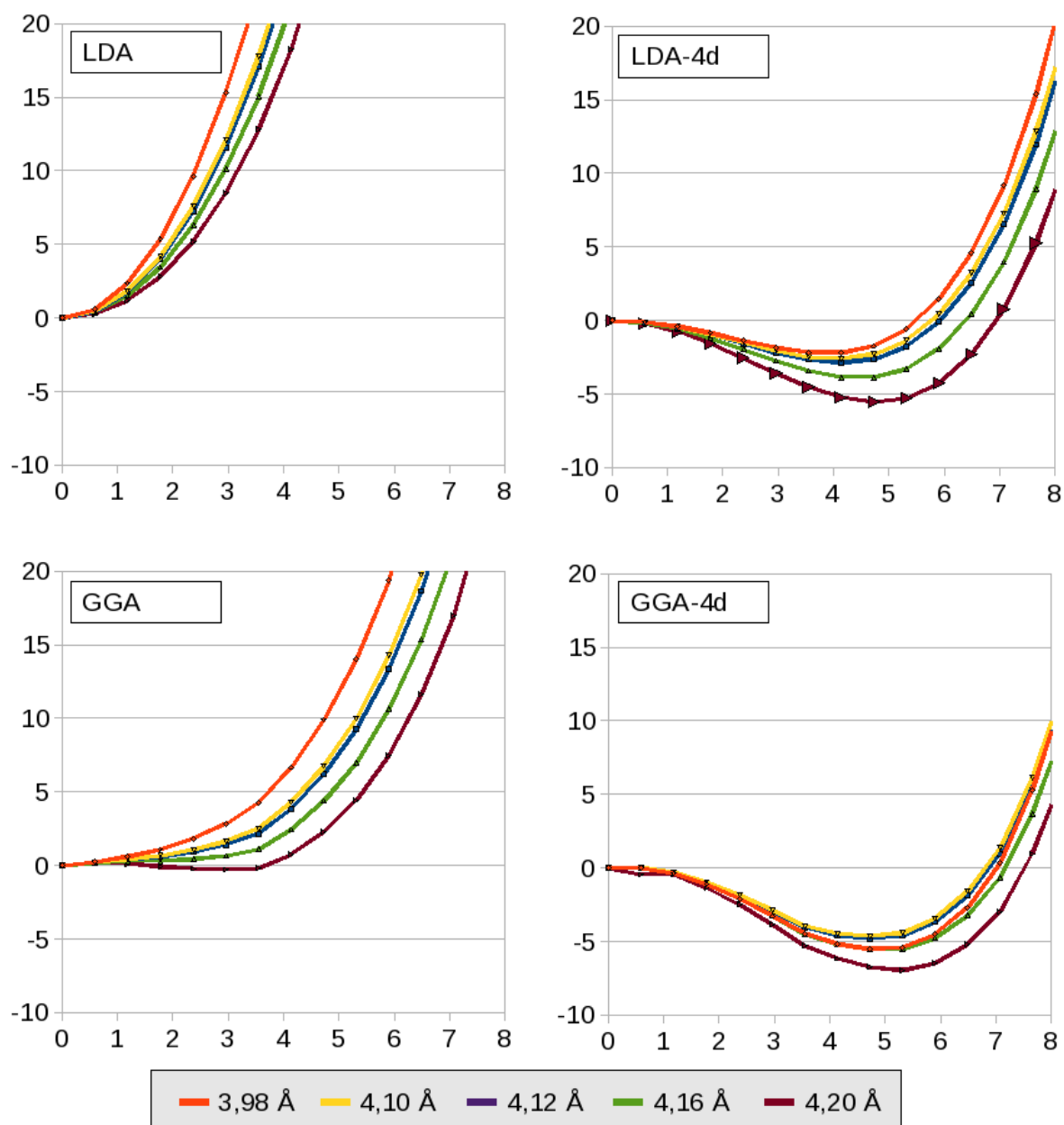


Fig. 26 Énergies relatives (axe des ordonnées - meV) des systèmes en fonction de l'angle de tilt (axe des abscisses - degrés) aux différents paramètres de mailles. Les échelles sont identiques.

C Densité d'états électroniques

C.1 BSO, supercellule 222, par ABINIT

Les densités d'états électroniques des composés dopés et défectueux sont présentées par la suite. Seules les densités d'états des défauts isolés sont représentées, le nombre de figures serait trop important dans le cas contraire (35), de plus la plupart du temps les densités présentent les caractéristiques des dopants et des défauts pris séparément.

Matériau pur : La densité d'états du composé pur, de phase cubique ($Pm\bar{3}m$) a déjà été analysée en détail dans la partie traitant de l'étude du matériau BSO pur, on rappellera simplement que le gap calculé est de 1,4 eV contre les 3,4 eV attendu expérimentalement. C'est une sous-estimation classique des gap en DFT classique, et d'autres études ont mis en avant des résultats similaires.

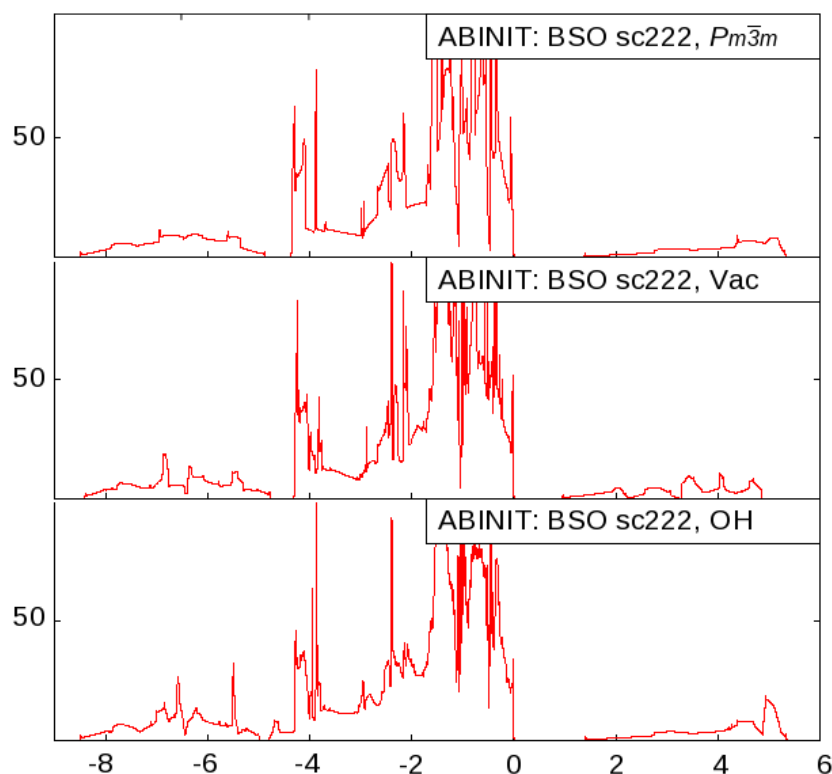


Fig. 27 Densité d'états électroniques de BaSnO_3 pur dans la phase cubique ($Pm\bar{3}m$), et du matériau lacunaire et protoné, (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

Défauts isolés : L'introduction d'une lacune abaisse le gap mesuré à 1,0 eV, tandis que le proton ne le modifie pas. Pour ces deux défauts c'est la bande de conduction qui est la plus modifiée, et on remarque une densité plus importante qui témoigne de l'apparition de nouveaux niveaux électroniques, notamment dans le cas du proton autour de 5 eV. Dans le cas de la lacune, l'abaissement du gap est compréhensible : le départ d'un atome d'oxygène 2^- a généré des niveaux non-liants vides qui abaissent donc le gap. En revanche, dans le cas du proton, il y a création de liaisons fortes qui sont localisées bas dans la bande de valence et haut dans la bande de conduction. Pour In, Y et La, la densité d'états est également très peu modifiée, on remarque néanmoins, l'apparition de niveaux de fortes intensités bas

dans la bande de conduction et haut dans la bande de valence, ils sont caractéristiques de l'apparition de liaisons fortes. En revanche, le gap est modifié : il augmente avec la taille des dopant, il est de 1,7, 2,4 et de 2,7 eV pour In, Y et La respectivement. Dans le cas des Terres Rares, les densités d'états sont très modifiées : le gros de la bande de valence est décalée vers de très basses énergies et le gap disparaît. Ceci est lié aux électrons f qui ne sont pas suffisamment stabilisés, ils deviennent alors des niveaux non liants, occupés et haut en énergie. Le samarium en possède 5, tandis que le gadolinium en possède 7. Il est connu que ces électrons ont tendance à présenter de forts effets de localisation et de corrélation électronique, qui, s'ils ne sont pas traités correctement sont à même de faire disparaître des gap électroniques. Ainsi, il est courant d'utiliser des fonctionnelles modifiées pour traiter correctement ces éléments, on parle de fonctionnelles GGA+U ou LDA+U [3].

Défauts interagissants : La mise en commun des dopants et des défauts lacunaires diminuent le gap observé pour les dopants In, Y et La, il est en moyenne de 1,2, 1,7 et 2,0 eV pour ces dopants. La lacune isolée abaissait déjà le gap du matériau pur (de 0,4 eV, à 1,0 eV). En revanche, la présence du dopant et du proton ne modifie pas le gap du matériau dopant, comme il ne modifiait pas le gap du matériau pur. Les gaps des systèmes dopés et protonés sont en moyenne de 1,7, 2,4 et 2,6 eV pour In, Y et La, des valeurs très proches des systèmes dopés uniquement.

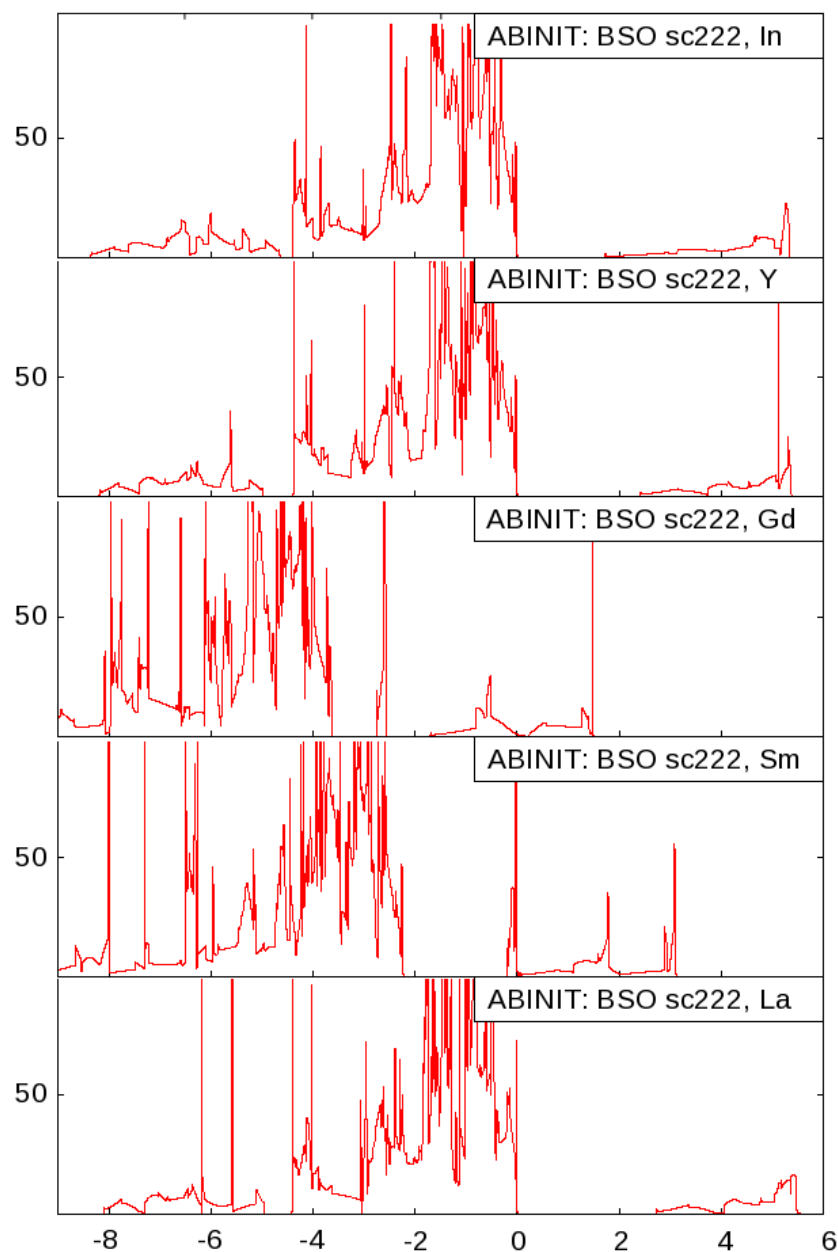


Fig. 28 Densité d'états électroniques de BaSnO₃ dopé, (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV)

C.2 BSO, supercellule 222, par SIESTA

Les densités d'états électroniques des composés dopés et défectueux sont présentés par la suite. Les systèmes défectueux ont adopté différentes phases, en fonction de la nature de défauts. Dans le cas des dopants et des lacunes, les structures sont cubiques, mais dans le cas des protons, une antiferrodistorsion de type $a^-a^0a^0$ est apparue. La comparaison des densités d'états électroniques se fera à partir des systèmes de même phase.

Matériau pur : La comparaison des densités des matériaux purs révèle une diminution du gap lors du passage de phase cubique à la phase antiferrodistordue. Celui-ci passe de 2,0 eV environ à 0,8 eV, dans les deux cas, il y a une forte sous-estimation du gap expérimental qui est de 3,4 eV. La présence d'antiferrodistorsions génère plus de désordre au sein de la structure, ce qui se voit sur la densité d'états : elle devient plus lisse.

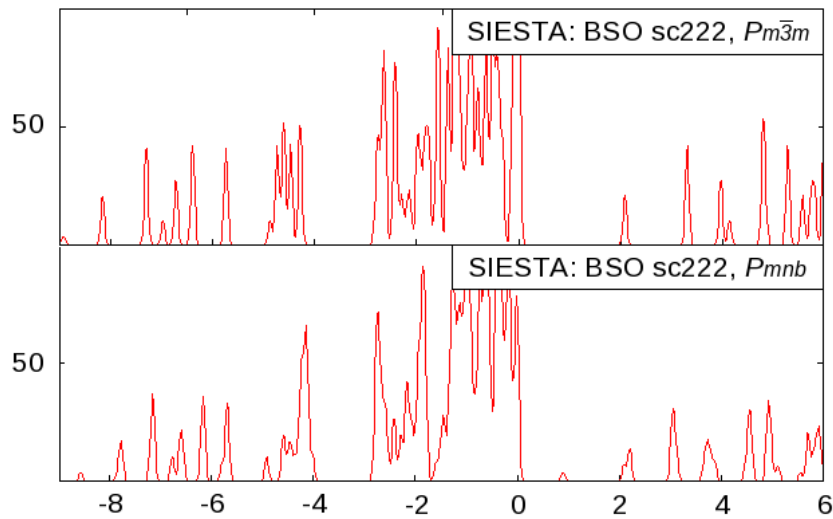


Fig. 29 Densité d'états électroniques de BaSnO_3 pur, dans les phases cubiques $Pm\bar{3}m$) et antiferrodistordues $Pmnb$, (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

Défauts isolés : La présence de défauts isolés modifie la densité d'états. Les niveaux de la bande de conduction sont complètement éclatés, notamment dans le cas de la lacune et du proton. Pour ces derniers, les gaps électroniques diminuent respectivement aux structures cubiques ou antiferrodistordues adoptées (lacune : 1,4 eV vs 2,0 eV (cubique) ; proton : 0,5 eV vs 0,8 eV. Le gap des matériaux dopés augmente avec la taille des dopants, il est de respectivement 0,0(3), 0,2, 1,2 et 1,6 eV pour Ga, In, Y et La : les dopants diminuent le gap (2,0 en structure cubique). La présence d'un niveau accepteur, caractéristique de dopage de type p, n'est pas perceptible sur ces densités d'états, néanmoins, on peut penser que le plus haut niveau occupé de la bande de valence du matériau dopé La correspond à un de ces niveaux (il appartient à la bande de valence car la maille est chargée -1, l'électron allant se positionner préférentiellement sur l'état vide de plus basse énergie, il se retrouve localisé sur le niveau accepteur, qui par conséquent est plein et appartient donc à la bande de valence).

Défauts interagissants : Les densités d'états des composés dopé et défectueux simultanément ne sont pas présentées, pour des raisons de clarté, en effet, il y en a 28 ! Ces densités d'états combinent grossièrement les différents effets des défauts isolés. La présence simultanée du dopant et de la lacune génère des gap compris entre 0,6 et 1,6 eV, ce gap est donc

relevé comparé à celui des dopants et de la lacune pris séparément, mais reste inférieur à celui de la structure cubique qui est de 2,0 eV. Pour les systèmes dopés et protonés simultanément, les gaps varient entre 0,3 eV et 1,6 eV, ils augmentent avec la taille du dopant, et cas excepté du gallium, ces gaps sont supérieurs à celui de la structure antiferrodistordue (0,5 eV).

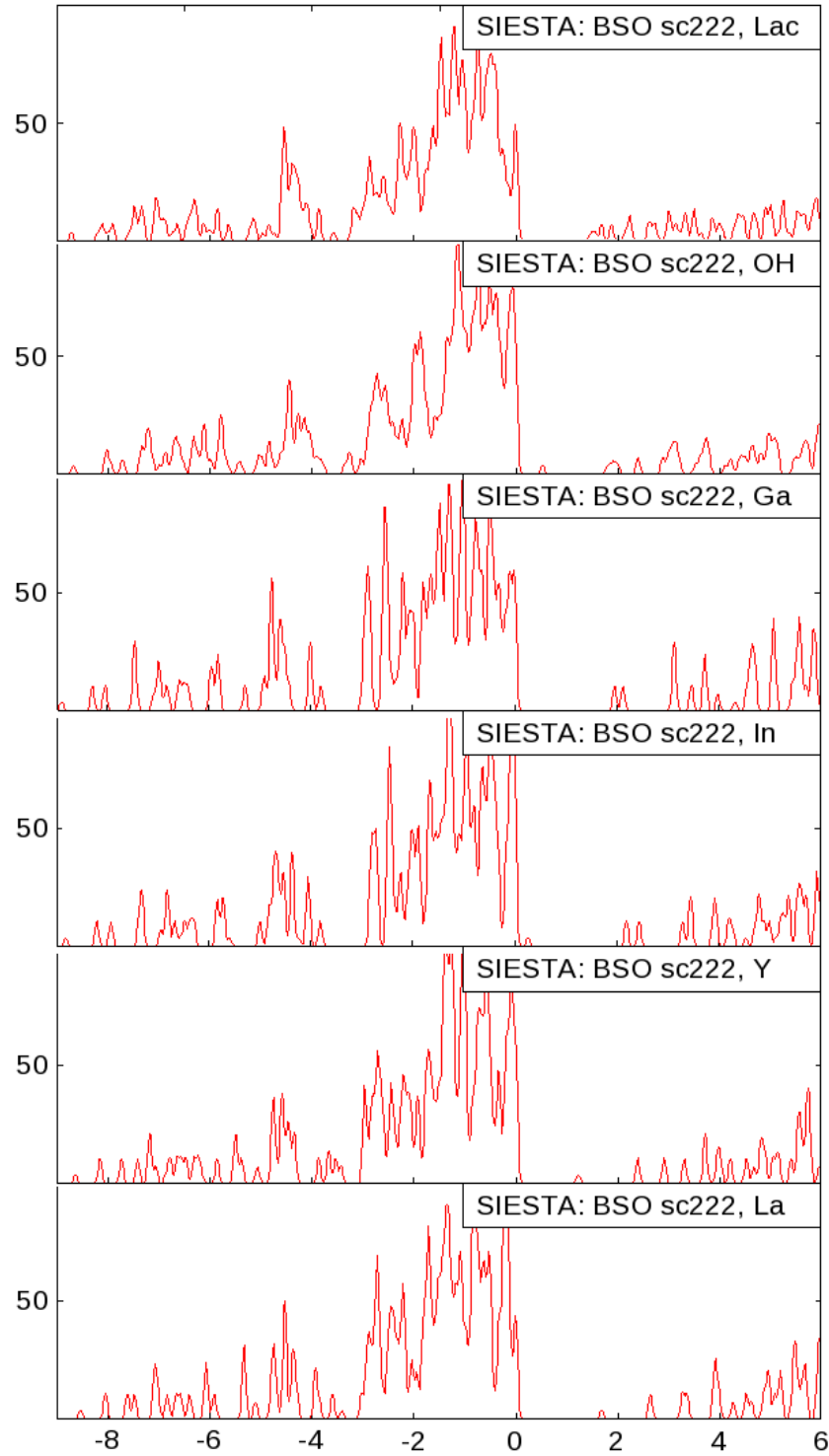


Fig. 30 Densité d'états électroniques des défauts isolés dans BaSnO₃ (phase cubique, sauf pour le proton qui adopte une phase antiferrodistordue $a^-a^0a^0$), (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

C.3 BSO, supercellule 333, par SIESTA

Les densités d'états électroniques des défauts isolés dans des supercellules 333 sont présentées par la suite. Elles ont été générées par le programme SIESTA. L'ensemble des défauts ont généré une structure distordue, dont les distorsions sont de nature antiferrodistorsive, comme nous en avons parlé dans le chapitre concernant les calculs menés avec SIESTA, il s'agit d'antiferrodistorsions qui se sont "adaptées" à la contrainte périodique du système.

Matériau pur : Les densités du matériau pur dans la phase cubique et dans la phase tiltée sont assez différentes entre elles. Dans la structure cubique, le gap est de 3,1 eV, une valeur beaucoup plus élevée que dans la supercellule 222 (2,0 eV). Il s'agit peut-être d'un artefact lié au fait que la grille de points K n'est pas rigoureusement la même que celle des supercellules 222 : les calculs ont été réalisés au point Γ , alors qu'une grille de points K 222 était utilisée pour modéliser les supercellules 222. Le gap dans la phase antiferrodistordue passe à une valeur de 0,8 eV, c'est aussi sensiblement supérieur à ce qui était observé dans les supercellules 222 pour la phase antiferrodistordue (0,5 eV). Les distorsions du réseau générées par les antiferrodistorsions "adaptées" sont moins homogènes que les distorsions dans les supercellules 222. Il en résulte, une densité d'état beaucoup plus lisses et étalée que ce qui était observable sur les SC222.

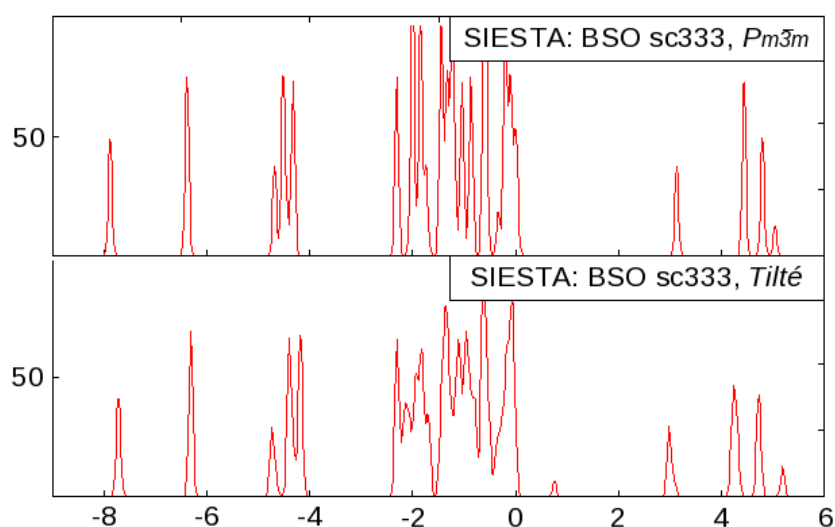


Fig. 31 Densité d'états électroniques de BaSnO_3 pur, dans les phases cubiques $Pm\bar{3}m$) et présentant des distorsions de nature antiferrodistorsive, (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

Défauts isolés : Les densités d'états des composés dopé et défectueux simultanément ne sont pas présentées, pour des raisons de clarté, en effet, il y en a 36 ! Ces densités d'états combinent grossièrement les différents effets des défauts isolés. L'incorporation de défauts isolés dans le matériau ne modifie pas profondément la densité d'états du matériau antiferrodistordu. Le gap reste pratiquement constant d'un défaut à l'autre. Dans le cas de la lacune d'oxygène, on constate l'apparition de niveaux dans la bande de conduction, ce qui n'est pas perceptible dans le cas du proton. Les dopants modifient également peu les densités d'états, dans le cas de Ga et de La, on perçoit un épaississement des pics du haut de la bande de valence qui peut s'attribuer aux états accepteurs pleins générés par les dopants.

Matériau interagissants : La mise en commun du dopant et des défauts ne modifie que très peu les densités d'états, le gap reste le même, à 0,8 eV, et les niveaux générés par la lacune apparaissent dans les systèmes lacunaires.

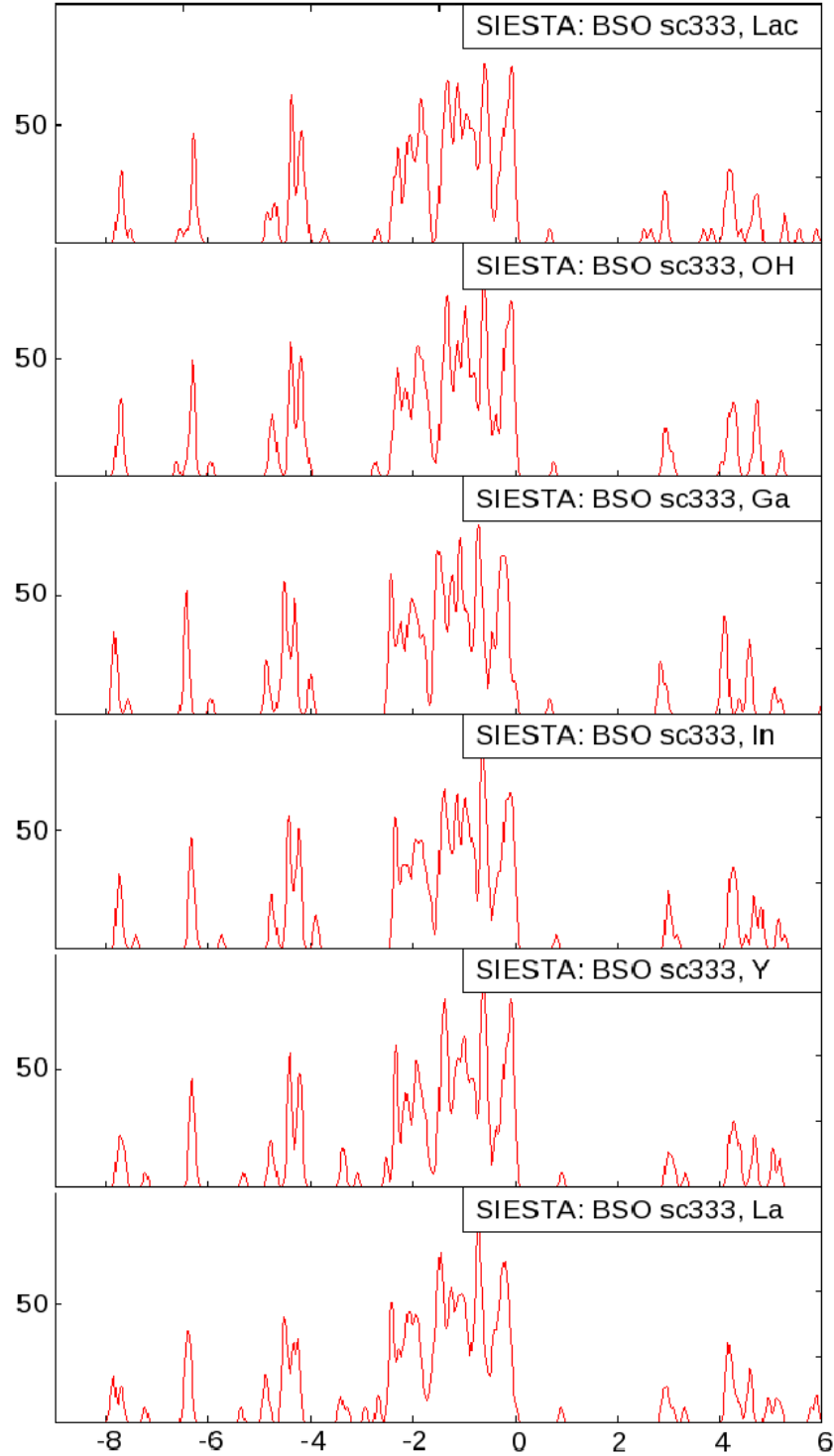


Fig. 32 Densité d'états électroniques des défauts isolés dans BaSnO_3 (phase antiferrodistordue), (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

C.4 BTO, supercellule 222, par SIESTA

Les densités d'états électroniques des composés dopés et défectueux sont présentés par la suite. Tous les systèmes ont adopté la structure ferroélectrique de BaTiO_3 , c'est à dire que les titanes subissent des déplacements ferroélectriques suivant les diagonales du cube du matériau. Cependant, ces déplacements ne sont pas concertés.

Matériau pur : La comparaison des densités des matériaux purs révèlent une augmentation du gap de la phase cubique à la phase ferroélectrique, il passe de 1,7 eV à 2,2 eV. Dans les deux cas cela constitue une sous-estimation attendue du gap expérimental, qui est de 3,2 eV.

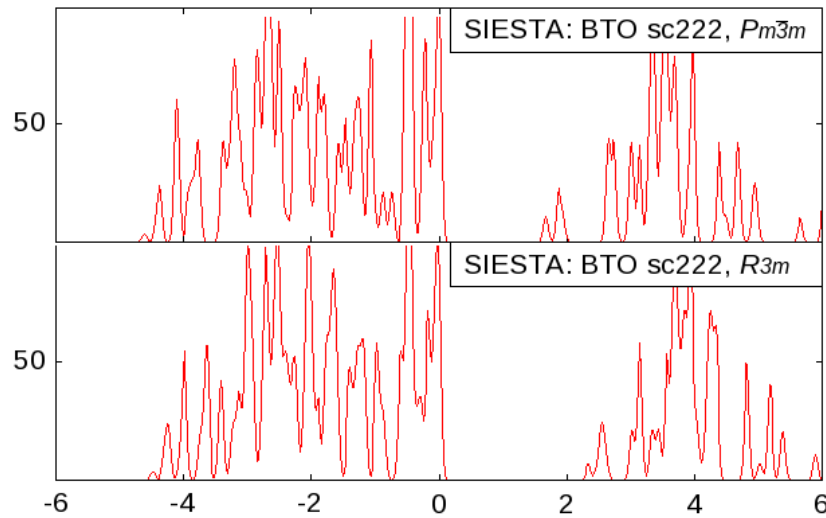


Fig. 33 Densité d'états électroniques de BaTiO_3 pur, dans les phases cubiques ($Pm\bar{3}m$) et ferroélectriques ($R3m$), (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

Défauts isolés : L'introduction des dopants et des défauts diminue l'intensité des pics et lisse les densités, une conséquence de moindre symétrie et du plus grand désordre de la structure, qui délocalise les bandes sur des domaines énergétiques plus grand. L'introduction d'une lacune ou d'un proton abaisse faiblement le gap : il passe de 2,2 eV à 2,1 eV. Pour ces deux défauts, on remarque l'apparition de niveaux en bas de la bande de conduction. Les dopants isolés ne modifient pas les gaps qui reste à 2,2 eV, comme dans le matériau pur (phase ferroélectrique), cependant, à la différence des précédents défauts, on note l'apparition de niveaux en haut de bande de valence, un phénomène caractérisant l'introduction de dopants accepteurs dans un semiconducteur. Ces niveaux sont situés au niveau de Fermi car la maille est chargée, ils ne sont donc plus vide comme dans un semiconducteur classique.

Défauts interagissants : Les densités d'états des composés dopé et défectueux simultanément ne sont pas présentées, pour des raisons de clarté, en effet, il y en a 28 ! Ces densités d'états combinent grossièrement les différents effets des défauts isolés. La mise en commun du dopant et des lacunes modifie un peu plus les gaps, ils varient entre des valeurs comprises entre 1,7 eV (Ga) et [2,1, 2,2] eV pour les autres dopants. Pour ces systèmes, on retrouve les niveaux qui étaient apparu lors de la modélisation des défauts isolés : niveaux du dopant en haut de bande de valence et niveaux liés aux lacune en bas de bandes de conduction.

En revanche, la mise en commun des dopants et des protons ne modifie pas le gap qui reste compris dans un intervalle allant de 2,1 eV à 2,2 eV. On retrouve également les niveaux correspondants aux dopants et aux protons.

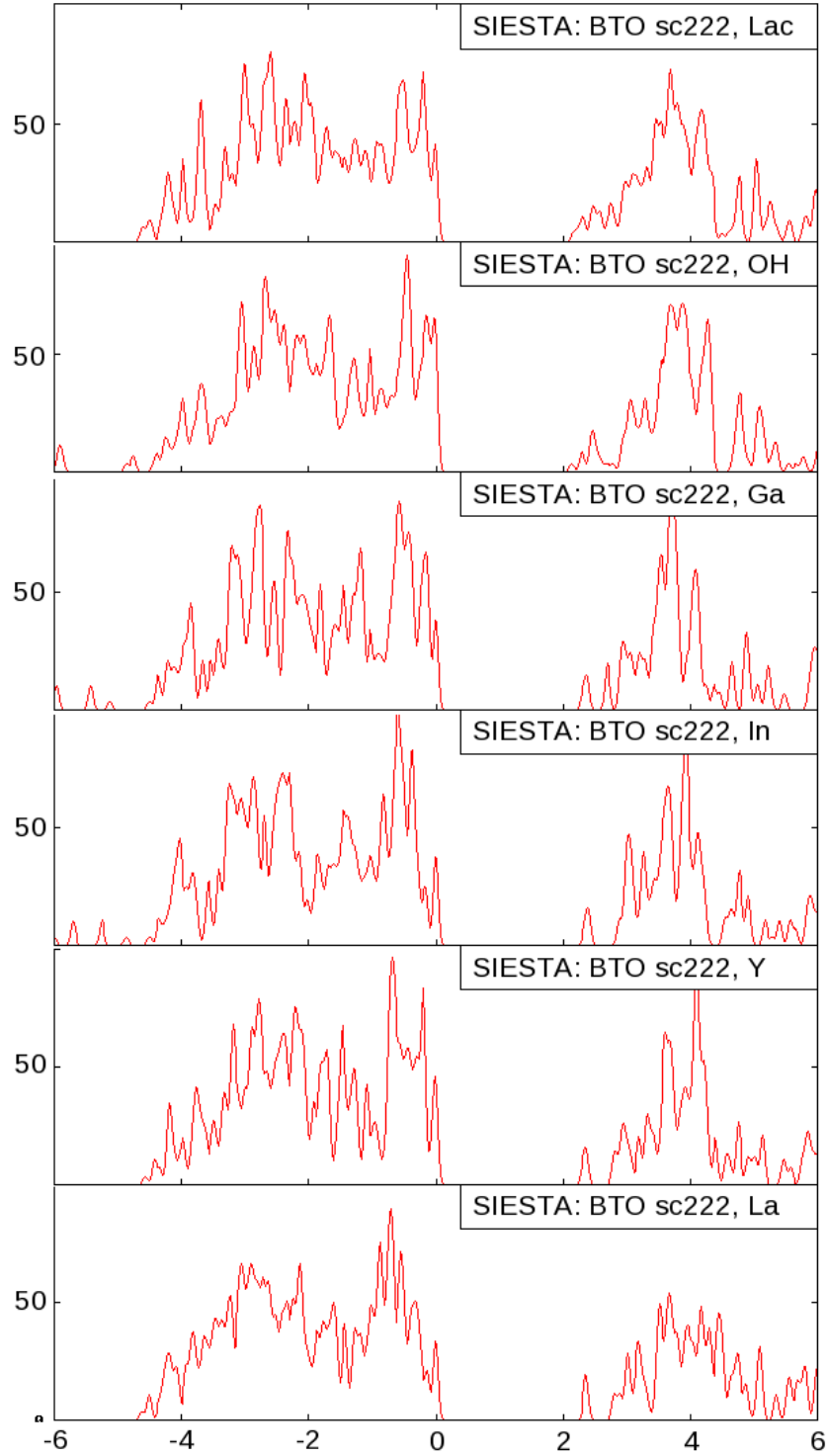


Fig. 34 Densité d'états électroniques des défauts isolés dans BaTiO₃ (phase ferroélectrique), (densités en unité arbitraire, énergies en eV, niveau de Fermi ajusté à 0,0 eV).

Bibliographie

- [1] A. R. Akbarzadeh, I. Kornev, C. Malibert, L. Bellaiche, and J. M. Kiat. *Physical Review B*, 72(20) :205104, 2005.
- [2] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho. *Physical Review B*, 66(20) :205101, 2002.
- [3] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. *Physical Review B*, 44(3) :943, 1991.
- [4] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, and J. M. Soler. *physica status solidi (b)*, 215(1) :809–817, 1999.
- [5] R. W. Bader. *Chem. Rev.*, 91(893), 1991.
- [6] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G. Rignanese, J. Iniguez, and P. Ghosez. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 77(16) :165107–13, 2008.
- [7] A. Bilić and J. D. Gale. *Chemistry of Materials*, 19(11) :2842–2851, 2007.
- [8] A. Bilić and J. D. Gale. *Solid State Ionics*, 179(21-26) :871–874, 2008.
- [9] A. Bilić and J. D. Gale. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(17) :174107–9, 2009.
- [10] M. E. Björketun, C. S. Knee, B. J. Nyman, and G. Wahnström. *Solid State Ionics*, 178(31-32) :1642–1647, 2008.
- [11] M. E. Björketun, P. G. Sundell, and G. Wahnström. *Faraday Discussions*, 2006.
- [12] M. E. Björketun, P. G. Sundell, and G. Wahnström. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(5) :054307–9, 2007.
- [13] M. E. Björketun, P. G. Sundell, G. Wahnström, and D. Engberg. *Solid State Ionics*, 176(39-40) :3035–3040, 2005.
- [14] H. G. Bohn and T. Schober. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(768), 2000.
- [15] P. H. Borse, J. S. Lee, and H. G. Kim. *Journal of Applied Physics*, 100(12) :124915–5, 2006.
- [16] E. Bousquet and P. Ghosez. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(18) :180101–4, 2006.
- [17] E. Bévilion and G. Geneste. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(21) :214106–5, 2007.
- [18] E. Bévilion and G. Geneste. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 77(18) :184113–11, 2008.
- [19] E. Bévilion, G. Geneste, A. Chesnaud, Y. Wang, and G. Dezanneau. *Ionics*, 14(4) :293–301, 2008.
- [20] J. Cerda, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Diaz, and J. R. Morante. *Sensors and Actuators, B* 84 :21–25, 2002.

- [21] M. Cherry, M. S. Islam, and C. R. A. Catlow. *Journal of Solid State Chemistry*, 118(1) :125–132, 1995.
- [22] M. Cherry, M. S. Islam, J. D. Gale, and C. R. A. Catlow. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(40) :14614–14618, 1995.
- [23] M. Cherry, M. S. Islam, J. D. Gale, and C. R. A. Catlow. *Solid State Ionics*, 77 :207–209, 1995.
- [24] A. Chesnaud, G. Dezanneau, C. Estournès, C. Bogicevic, F. Karolak, S. Geiger, and G. Geneste. *Solid State Ionics*, 179(33-34) :1929–1939, 2008.
- [25] C. G. V. de Walle and J. Neugebauer. *Journal of Applied Physics*, 95(8) :3851–3879, 2004.
- [26] Y. Ein-Eli and M. Tamir. *Journal of Power Sources*, 2007.
- [27] R. Evarestov, A. Bandura, and V. Alexandrov. *Surface Science*, 601(8) :1844–1856, Apr. 2007.
- [28] B. Fang, J. Luo, P. N. Njoki, R. Loukrakpam, D. Mott, B. Wanjala, X. Hu, and C. Zhong. *Electrochemistry Communications*, In Press, Accepted Manuscript.
- [29] P. W. Forsbergh. *Physical Review*, 76(8) :1187, 1949.
- [30] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. V. de Walle. *Physical Review Letters*, 102(1) :016402–4, 2009.
- [31] M. Fuchs and M. Scheffler. *Computer Physics Communications*, 119(67), 1999.
- [32] G. Geneste and B. Dkhil. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 79(23) :235420–11, 2009.
- [33] P. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmare, and K. M. Rabe. *Physical Review B*, 60(2) :836, 1999.
- [34] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, and X. Gonze. <http://www.phyterma.ulg.ac.be>, 2004.
- [35] F. Giannici, A. Longo, F. Deganello, A. Balerna, A. Arico, and A. Martorana. *Solid State Ionics*, 178(7-10) :587–591, 2007.
- [36] F. Giannici, A. Longo, K. Kreuer, A. Balerna, and A. Martorana. *Solid State Ionics*, In Press, Corrected Proof.
- [37] A. M. Glazer. *Acta Cryst.*, A31(756), 1975.
- [38] V. Goldschmidt. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Nat. Kl.*, 8, 1926.
- [39] M. A. Gommez, M. A. Griffin, S. Jindal, K. D. Rule, and V. R. Cooper. *J. Chem. Phys.*, 123(094703), 2005.
- [40] X. Gonze. *Physical Review B*, 55(16) :10337, 1997.
- [41] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, and D. C. Allan. *Computational Materials Science*, 25(3) :478–492, 2002.
- [42] X. Gonze and C. Lee. *Physical Review B*, 55(16) :10355, 1997.
- [43] X. Gonze, G. Rignanese, M. Verstraete, J. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann, and D. C. Allan. *Zeit. Kristallogr.*, 220 :558–562, 2005.
- [44] C. T. J. Grotthuss. *Ann. Chim. Paris LVIII*, 54, 1806.
- [45] R. Hempelmann. *Physica B Amsterdam*, 226(72), 1996.

-
- [46] *University Of Wisconsin - Green Bay*. <http://www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/PerovskiteStructure.HTM>.
- [47] M. S. Islam and M. Cherry. *Solid State Ionics*, 97(1-4) :33–37, 1997.
- [48] V. Jayaraman, G. Mangamma, T. Gnanasekaran, and G. Periaswami. *Solid State Ionics*, 86-88(Part 2) :1111–1114, 1996.
- [49] F. Jona and R. Pepinsky. *Physical Review*, 105(3) :861, 1957.
- [50] J. Junquera, Óscar Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. *Physical Review B*, 64(23) :235111, 2001.
- [51] J. Junquera, M. Zimmer, P. Ordejón, and P. Ghosez. *Physical Review B*, 67(15) :155327, 2003.
- [52] M. Karlsson, M. E. Björketun, P. G. Sundell, A. Matic, G. Wahnström, D. Engberg, L. Börjesson, I. Ahmed, S. Eriksson, and P. Berastegui. *Physical Review B*, 72(9) :094303, 2005.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical Review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [54] I. A. Kornev and L. Bellaiche. *arXiv : cond-mat/0608530*, 2006.
- [55] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P. Janolin, B. Dkhil, and J. Kreisel. *Physical Review Letters*, 95(19) :196804, 2005.
- [56] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P. Janolin, B. Dkhil, and J. Kreisel. *Physical Review Letters*, 95(19) :196804, 2005.
- [57] K. D. Kreuer. *Solid State Ionics*, 125(1-4) :285–302, 1999.
- [58] K. D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 145(1-4) :295–306, 2001.
- [59] A. Kuwabara and I. Tanaka. *J. Phys. Chem. B*, 108(9168), 2004.
- [60] U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 25(1-3) :657–660, 1995.
- [61] C. Li, K. C. K. Soh, and P. Wu. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1-2) :40–48, 2004.
- [62] Z. Lu, L. Chen, Y. Tang, and Y. Li. *Journal of Alloys and Compounds*, 387(1-2) :L1–L4, 2005.
- [63] T. Maekawa, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. *Journal of Alloys and Compounds*, 416(1-2) :214–217, 2006.
- [64] G. Makov and M. C. Payne. *Physical Review B*, 51(7) :4014, 1995.
- [65] S. V. Manorama, C. V. G. Reddy, and V. J. Rao. *Appl. Surf. Sci.*, 174 :93–105, 2001.
- [66] A. Manthiram, J. F. Kuo, and J. B. Goodenough. *Solid State Ionics*, 62(225), 1993.
- [67] H. Mizoguchi, P. M. Woodward, C. Park, and D. A. Keszler. *Journal of the American Chemical Society*, 126(31) :9796–9800, 2004.
- [68] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Physical Review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [69] P. Murugaraj, K. D. Kreuer, T. He, T. Schober, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 98(1-2) :1–6, 1997.
- [70] W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 125(1-4) :39–45, 1999.
- [71] W. Münch, K. D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 136-137 :183–189, 2000.
- [72] W. Münch, G. Seifert, K. D. Kreuer, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 86-88(Part 1) :647–652, 1996.

- [73] W. Münch, G. Seifert, K. D. Kreuer, and J. Maier. *Solid State Ionics*, 97(1-4) :39-44, 1997.
- [74] S. Nakayama and M. Sakamoto. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(10) :1413-1418, 1998.
- [75] B. Ostrick, M. Fleischer, U. Lampe, and H. Meixner. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 44(1-3) :601-606, 1997.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [77] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, and R. Kaschner. *Physical Review B*, 51(19) :12947, 1995.
- [78] C. V. G. Reddy, S. V. Manorama, V. J. Rao, A. Lobo, and S. K. Kulkarni. *Thin Solid Films*, 348(1-2) :261-265, 1999.
- [79] G. A. Samara, T. Sakudo, and K. Yoshimitsu. *Physical Review Letters*, 35(26) :1767, 1975.
- [80] E. Sawaguchi and M. L. Charters. *Physical Review*, 117(2) :465, 1960.
- [81] T. Schober. *Solid State Ionics*, 109(1-2) :1-11, 1998.
- [82] R. D. Shannon. *Acta Cryst.*, A32(751), 1976.
- [83] C. Shi, M. Yoshino, and M. Morinaga. *Solid State Ionics*, 176(11-12) :1091-1096, 2005.
- [84] Y. Shimizu, Y. Fukuyama, and T. Narikiyo. *Chem. Lett.*, 174 :337-380, 1985.
- [85] F. Shimojo and K. Hoshino. *Solid State Ionics*, 145(1-4) :421-427, 2001.
- [86] F. Shimojo, K. Hoshino, and H. Okazaki. *Solid State Ionics*, 113-115 :319-323, 1998.
- [87] D. J. Singh, D. A. Papaconstantopoulos, J. P. Julien, and F. Cyrot-Lackmann. *Physical Review B*, 44(17) :9519, 1991.
- [88] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :2745-2779, 2002. *J. Phys. : Condens. Matter* 14 (2002) 2745-2779.
- [89] P. G. Sundell, M. E. Björketun, and G. Wahnström. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(10) :104112-10, 2006.
- [90] P. G. Sundell, M. E. Björketun, and G. Wahnström. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(9) :094301-7, 2007.
- [91] S. Tao, F. Gao, X. Liu, and O. T. Sørensen. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 71(3) :223-227, 2000.
- [92] N. Troullier and J. L. Martins. *Physical Review B*, 43(11) :8861, 1991.
- [93] G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3 :121-127, 1957.
- [94] R. Wahl, D. Vogtenhuber, and G. Kresse. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78(10) :104116-11, 2008.
- [95] K. Xiong and J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13), 2004.
- [96] C. Yang. *Energy Policy*, 37(5) :1805-1808, 2009.
- [97] W. Yanzhong, G. Dezanneau, and G. Geneste. *These*, 2009.
- [98] M. Yoshino, Y. Liu, K. Tatsumi, I. Tanaka, M. Morinaga, and H. Adachi. *Solid State Ionics*, 162-163 :127-133, 2003.
- [99] Y. Yupeng, L. Jun, J. Xiaojun, L. Zhaosheng, Y. Tao, Z. Zhigang, and Y. Jinhua. *Appl. Phys. Lett.*, 91(9), 2007.

- [100] Q. Zhang, G. Wahnström, M. E. Björketun, S. Gao, and E. Wang. *Physical Review Letters*, 101(21) :215902–4, 2008.
- [101] S. B. Zhang and J. E. Northrup. *Physical Review Letters*, 67(17) :2339, 1991.
- [102] W. Zhong, R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt. *Physical Review Letters*, 72(22) :3618, 1994.
- [103] W. Zhong and D. Vanderbilt. *Physical Review Letters*, 74(13) :2587, 1995.
- [104] W. Zhong and D. Vanderbilt. *Physical Review Letters*, 74(13) :2587, 1995.
- [105] A. Zywietz, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Physical Review B*, 59(23) :15166, 1999.
- [106] Émile Bévilion, A. Chesnaud, Y. Wang, G. Dezanneau, and G. Geneste. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(14), 2008.